



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

**Estudio de la modificación de
electrodos comerciales
serigrafiados de nanofibras de
carbono, con nanopartículas de
plata para la detección de Pb^{2+} y
 Cd^{2+} en disoluciones acuosas.**

Treball realitzat per:

Lourdes de Jesús Torralba Cadena

Dirigit per:

Ignasi Casas Pons (tutor intern)

Antonio Florido Pérez (tutor extern)

Julio Bastos Arrieta (tutor extern)

Màster en:

Enginyeria Ambiental

Barcelona, **Julio 2017**

Departament d'Enginyeria Química

TREBALL FINAL DE MÀSTER

RESUMEN

Los electrodos comerciales serigrafiados de nanofibras de carbono (CNF) han sido modificados con nanopartículas de Plata (AgNPs) y caracterizados electroquímicamente con técnicas como la voltametría de redisolución anódica. Su comportamiento es comparable a electrodos utilizados con anterioridad como lo son los de gota de mercurio; sin embargo, siendo éstos de alta toxicidad, los electrodos comerciales CNF representan una alternativa con mayor aceptación debido a sus buenos resultados, así como el bajo impacto que representan para el medio ambiente.

De la síntesis realizada se optó para este proyecto trabajar con las semillas precursoras de plata y con los nanoprismas que contienen 400 μL de las mismas. Los electrodos han sido modificados bajo tres metodologías de deposición: *dropcasting*, *in situ* y *spincoating*, siendo descartada la segunda por la baja eficiencia en la aparición de AgNPs sobre la superficie del electrodo mientras que *spincoating* muestra ligeramente mejores resultados respecto a *dropcasting*.

Las micrografías obtenidas muestran la formación de AgNPs cuyo diámetro es de $12,20 \pm 0,04$ nm para las semillas de plata y de $20,40 \pm 0,09$ para los nanoprismas.

Una vez modificados, los electrodos fueron empleados en la detección de cadmio (II) y Plomo (II) mediante voltametría de redisolución anódica, en la modalidad de pulso diferencial, obteniéndose límites de detección (LD) de 5,16 y 3,62 ppb, respectivamente.

SUMMARY

The screen printed CNF electrodes have been modified with silver nanoparticles and electrochemically characterized with techniques as anodic stripping voltammetry. Their behavior is similar to previously used electrodes such as those of mercury drop. However, the last ones are highly toxic, so screen printed CNF electrodes represent an alternative with greater acceptance bdue to their results, as well as their low impact for the environment.

From the silver nanoparticles synthesis, silver seeds and the nanoprisms containing 400 μL of seeds were chosen to develop this project. The electrodes have been modified by three deposition methods: dropcasting, in situ and spincoating. The second one was rejected because of low efficiency in the AgNPs presence on electrode surface while spincoating shows slightly better results than dropcasting.

The AgNPs formation is confirmed by the obtained micrographs where AgNPs with diameters of $12,20 \pm 0,04$ nm for silver sedes, and $20,40 \pm 0,09$ nm for nanoprisms were observed.

Once modified, the electrodes were used for cadmium (II) and lead (II) detection by anodic stripping voltammetry with differential pulse mode, obtaining detection limits of 5,16 and 3,62 ppb, respectively.

RESUM

Els elèctrodes comercials serigrafiats de nanofibres de carboni (CNF) han estat modificats amb nanopartícules de plata (AgNPs) i caracteritzats electroquímicament emprant tècniques com la voltametria de redissolució anòdica. El seu comportament és comparable a elèctrodes utilitzats anteriorment com ho són els de gota de mercuri; no obstant això, essent aquests d'alta toxicitat, els elèctrodes comercials CNF representen una alternativa amb una major acceptació gràcies als seus bons resultats, així com un baix impacte que representen per al medi ambient.

De la síntesi realitzada es va optar per aquest projecte treballar amb les llavors precursors de plata i amb els nanoprismes que contenen 400 μL d'aquestes. Els elèctrodes han estat modificats utilitzant tres metodologies de deposició: *dropcasting*, *in situ* i *spincoating*, essent descartada la segona per la seva baixa eficiència en l'aparició de AgNPs sobre la superfície de l'elèctrode mentre que *spincoating* mostra lleugerament millors resultats respecte a *dropcasting*.

Les micrografies obtingudes mostren la formació de AgNPs, el diàmetre de les quals és de $12,20 \pm 0,04$ nm per a les llavors de plata i de $20,40 \pm 0,09$ nm per als nanoprismes.

Un cop modificats; els elèctrodes van ser emprats per a la detecció de cadmi (II) i plom (II) mitjançant voltametria de redissolució anòdica, en la modalitat de pols diferencial, obtenint límits de detecció (LD) de 5,16 i 3,62 ppb, respectivament.

RECONOCIMIENTO

El presente Trabajo Final de Máster es una contribución al proyecto de investigación "Síntesis Verde de Nanopartículas Metálicas a partir de Aguas Ácidas de Mina y Extractos de Residuos Agroalimentarios", financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, Madrid, y fondos FEDER, EU, 2016-2018 (proyecto CTM2015-68859-C2-2-R; MINECO/FEDER). El proyecto se desarrolla por el Departament d'Enginyeria Química de la Escola d'Enginyeria de Barcelona-Est (EEBE), UPC, en colaboración con la Universitat de Girona.

DEDICATORIA

A mi padre, que tanto orgullo le causaban mis logros profesionales. Esto es para ti papá, que me viste partir buscando cumplir un sueño y aunque no podamos encontrarnos ahora que lo he logrado, sé que te hará feliz donde estés.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al gobierno de la República Mexicana, en especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado para mi estancia y estudios.

A mis tutores Ignasi Casas, Antonio Florido y Julio Bastos valoro profundamente el esfuerzo realizado por sacar adelante este proyecto. Gracias por su apoyo, sus consejos y paciencia a lo largo de estos meses.

Además, toda mi gratitud al departamento de Ingeniería Química, en especial a los miembros del grupo SETRI, por su entera disposición en todo momento.

A mi familia, que me ha brindado todo el cariño y comprensión a pesar de la distancia, especialmente a mi madre por los sacrificios y oraciones que cada día hace por mí, y a mi esposo por creer siempre en mí e impulsarme a alcanzar mis metas.

Gracias amigos y compañeros de laboratorio, por hacer los días más amenos y permitirme conocer un poco más de ustedes, más allá de los proyectos de laboratorio, un placer coincidir.

De manera particular mi cariño a Karina y Josep por compartir no sólo sus conocimientos profesionales, sino sus experiencias de vida y el día a día creando un vínculo de amistad más fuerte del que ya existía.

Y por último pero no menos importante, gracias Dios por regalarme cada día de vida y salud para luchar por alcanzar mis más grandes anhelos.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	ii
SUMMARY	iii
RESUM.....	iv
RECONOCIMIENTO.....	v
DEDICATORIA	vi
AGRADECIMIENTOS.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.....	ix
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	xii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Toxicología de metales pesados.....	2
1.2 Técnicas analíticas para la detección y cuantificación de metales pesados.....	7
1.3 Materiales para electrodos.....	14
1.4 Nanotecnología.....	16
1.5 Personalización de sensores con NPs.....	20
2. OBJETIVOS Y ALCANCES	23
2.1 Objetivo General.....	23
2.2 Objetivos Específicos.....	23
3. EXPERIMENTAL	25
3.1 Reactivos Utilizados.....	25
3.2 Materiales y Equipos.....	25
3.3 Síntesis de Nanopartículas de Plata.....	28
3.4 Deposición de Nanopartículas de Plata.....	30
3.5 Voltametría de redisolución anódica, modalidad pulso diferencial.....	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
4.1 Síntesis y Caracterización de Nanopartículas	33
4.2 Incorporación de NPs en la superficie del electrodo.....	35
4.3 Caracterización electroquímica de los Electrodos Modificados	37
4.4 Calibrado y límites de detección.....	38
5. CONCLUSIONES	44
6. LÍNEAS FUTURAS	46
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	52

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tablas

Tabla 1. Clasificación de sensores químicos y biosensores según el transductor utilizado. [11]	8
Tabla 2. Reactivos utilizados durante la realización del proyecto.....	25
Tabla 3. Comparación de resultados según método de deposición de NPs.....	42
Tabla 4. Datos estadísticos asociados a la regresión y tratamiento estadístico de los resultados sobresalientes en la tabla 3.	43

Figuras

Figura 1. Esquema de un proceso de voltametría de redisolución anódica. (a)Pasos de potencial aplicados. (b)Voltamograma de redisolución.[23]	11
Figura 2. Voltamograma por voltametría de pulso diferencial en el análisis de redisolución de Pb^{2+} sobre electrodo de pasta de carbono modificado con bismuto. [23]	12
Figura 3. Ciclo voltamograma típico para una reacción reversible. [26]	14
Figura 4. Tendencia de publicaciones sobre NPs del 2010-2017. [33].....	16
Figura 5. Generación progresiva de nanoestructuras rectangulares.[32]	18
Figura 6. Representación de los métodos para preparar nanopartículas metálicas. [37]..	19
Figura 7. Metodologías de deposición de NPs utilizadas en el proyecto.	20
Figura 8. Deposición de nanopartículas de plata por dropcasting.	20
Figura 9. Deposición de nanopartículas por spin coating.	21
Figura 10. Deposición de nanopartículas de plata in situ.	22
Figura 11. Electrodo de Carbono con CNFs.	28
Figura 14. Espectro UV-VIS AgNP's, precursoras (fucsia) y nanoprismas (azul).	35
Figura 15. Electrodo CNF a) sin dopar. b) dopado con AgNPs por dropcasting, 15k aumentos.....	36
Figura 16. Electrodo CNF a) sin dopar. b) dopado con AgNPs Insitu, 15k aumentos.....	36
Figura 17. Electrodo CNF a) sin dopar. b) modificado con AgNPs por spincoating, 15k aumentos.....	37
Figura 18. Ciclovoltamogramas del electrodo CNF con y sin NPs en un tampón de ácido acético acetato pH= 4,5. a) blanco+dropcasting. b) blanco+spincoating.	37
Figura 19. Gráfico de redisolución anódica del electrodo sin dopar. a) Cadmio b) Plomo. 39	

Figura 20. Curvas de detección de Pb^{2+} para electrodo dopado con semillas de plata. a) Dropcasting b) Spincoating.....	40
Figura 21. Rectas de calibración de Pb^{2+} para electrodo dopado con semillas de plata. a) Dropcasting. b) Spincoating.....	40
Figura 22. Curvas de detección de Cd^{2+} , electrodo dopado con nanoprismas de plata a) Dropcasting. b) Spincoating.....	41
Figura 23. Rectas de calibración de Cd^{2+} , electrodo dopado con nanoprismas de plata. a)Dropcasting b)Spincoating.....	42
Figura 24. Pantalla principal del programa NOVA 2,1. La parte superior de izquierda a derecha, muestra las opciones de nuevos procedimientos o importar anteriores, datos recientes y los canales disponibles del potenciostato para utilizar; la parte inferior indica los accesorios conectados disponibles tales como: agitador, dosímetro, etc.	52
Figura 25. Construcción del procedimiento electroquímico. Mediante íconos se diseña a conveniencia el procedimiento requerido; en este caso, se estableció un tiempo de espera para agregar cada alícuota, se inició agitación, se aplicó un voltaje, después se realizó la electrodeposición por 180 s., dejamos de agitar, se dio unos segundos de reposo y por último se realizó el pulso diferencial.....	52
Figura 26. Pulso diferencial: Al señalar este ícono, al lado derecho se despliegan los parámetros que podemos controlar. En este caso nosotros aplicamos un potencial de -1,4 a 0 V, cada 0,005 V, amplitud de modulación de 0,05 V, tiempo de modulación 0,05 s, con intervalo de tiempo de 0,5 s.	53
Figura 27. Al ingresar en la pestaña "more" que se indica con el recuadro rojo en la imagen anterior; tenemos acceso al resto de pestañas donde podemos controlar el rango de corriente aplicada y los gráficos que deseamos obtener. En este caso aplicamos corriente desde 10 mA hasta 100 nA.	53
Figura 28. Una vez obtenidos los gráficos deseados se puede acceder a cada uno con un doble clic y utilizar diversas funciones para obtener información o para edición del propio gráfico, según se requiera.....	54
Figura 29. Se muestra la función "peak search" que fue utilizada en este proyecto en su modalidad manual, base polinomial. Una vez indicada la base el programa lanza datos como por ejemplo la altura de pico que en este caso es lo que se requería.	54
Figura 30. Espectro UV-VIS de la síntesis de AgNPs realizada. La línea fucsia representa las semillas precursoras y la azul los nanoprismas utilizados en el proyecto; se observa	

<i>como entre mayor cantidad de semillas de plata añadida al crecimiento de nanoprismas el espectro se va acercando cada vez más a las precursoras.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 31. Electrodo CNF a) sin dopar. b) dopado con AgNPs por dropcasting. 100k aumentos.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 32. Electrodo CNF a) sin modificar. b) modificado con AgNPs insitu. 200k aumentos.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 33. Electrodo CNF a) sin dopar 100k aumentos. b) modificado con AGNPs por spincoating. 113k aumentos.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 34. Ciclovoltamograma del electrodo CNF sin dopar; dopado con semillas precursoras y nanoprismas por ambas metodologías, dropcasting y spincoating. Claramente se aprecia una mejor señal mediante spincoating.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 35. Imagen obtenida de TEM, se observa la estructura policristalina de los nanoprismas de plata.....</i>	<i>59</i>

LISTA DE ACRÓNIMOS

- **Ag/AgCl:** Plata/Cloruro de Plata
- **AgNPs:** Nanopartículas de Plata
- **AuNPs:** Nanopartículas de Oro
- **CNFs:** Nanofibras de Carbono
- **DC:** Dropcasting
- **JECFA:** Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
- **LD:** Límite de Detección
- **NPs:** Nanopartículas
- **OD:** Oxígeno Disuelto
- **PMTDI:** Provisional maximum tolerable daily intake
- **PVC:** Policloruro de Vinilo
- **SEM:** Microscopio Electrónico de Barrido
- **SC:** Spincoating
- **TEM:** Microscopio Electrónico de Transmisión

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la preocupación sobre la protección del Medio Ambiente ha crecido de forma extraordinaria y la legislación está endureciendo cada día más las restricciones sobre vertidos sean estos sólidos, líquidos o gaseosos. Dichas restricciones deben continuar e incluso acentuarse aún más en los próximos años; por lo que la industria debe intentar crear tecnologías y procesos capaces de trabajar en régimen de vertido nulo o no contaminante.

De ser necesario se deben desarrollar nuevos procedimientos químicos, más limpios que los actuales y capaces de proteger el Medio Ambiente. Sin duda alguna, la mejora o sustitución de los procesos actuales por otros con mayor selectividad, aprovechamiento energético y de materias primas, es también una forma de proteger nuestro entorno.

Un problema de gran importancia ambiental y de hecho un tema de gran preponderancia en la investigación oceanográfica, es el efecto que tiene la concentración de determinados metales pesados (así como el efecto que tienen los cambios de la misma) sobre el ecosistema acuático; los metales son adsorbidos por las especies marinas en los eslabones más bajos de la cadena alimenticia y se biomagnifican en ésta hasta alcanzar al hombre.

Por estas razones, es de gran interés poder cuantificar con la mayor exactitud posible y con una gran precisión el contenido de metales (en especial los que representan riesgos toxicológicos) que se encuentran presentes en el agua, sea ésta agua de mar o agua dulce. En este aspecto, la química analítica tiene un papel predominante al ofrecer al analista técnicas para realizar la cuantificación con la mayor sensibilidad que sea posible y respetando las exigencias de calidad de las legislaciones. [1]

Dada la toxicidad de los metales pesados, por sus efectos acumulativos y considerando el hecho de que existe una barrera difusa entre las concentraciones para las cuales un metal puede convertirse en tóxico, es muy importante disponer de métodos analíticos altamente sensibles y que ofrezcan

una elevada exactitud y precisión, pues la concentración de dichos metales es usualmente baja, del orden de $\mu\text{g/L}$ o inferior.

Respecto a lo anterior, la electroquímica ofrece la posibilidad de desarrollar tecnologías, procesos y sistemas capaces de contribuir de forma muy apreciable a la protección de nuestro Medio Ambiente, como: nuevos procesos de síntesis orgánica e inorgánica, generación y regeneración de reactivos, detección y eliminación de metales, disminución de DQO y DBO, sensores electroquímicos, etc. [2]

Por tal motivo el presente trabajo se enfoca a la detección de metales pesados como lo son el cadmio y el plomo por medio de electrodos comerciales serigrafiados de nanofibras de carbono. Esto representa, ambientalmente hablando, un avance positivo en este campo ya que como se sabe los electrodos utilizados por muchos años fueron los de gota de mercurio, siendo el mercurio un veneno acumulativo que se absorbe a través de la respiración y la piel, muy volátil y cuyos niveles de toxicidad máxima en el aire se alcanzan muy rápido. Por este motivo, el mercurio utilizado y la fuente del mismo se tenían que manipular con mucha cautela y eran ubicados en sitios seguros donde no pudiera ocurrir volatilización ni vertidos del mismo, colocando dichos electrodos en desventaja frente a otros.

La detección electroanalítica de metales pesados encuentra cada día mayores aplicaciones en el campo del análisis químico, ofreciendo el electroanálisis cada vez menores límites de detección y mayor sensibilidad. La demanda cada vez mayor de realizar análisis en continuo en el menor tiempo y costo posible, ha llevado las investigaciones a métodos analíticos que se adecúen y sean afines a la constante demanda.

1.1 Toxicología de metales pesados.

Los metales pesados son elementos químicos que repercuten por su gran toxicidad en los organismos vivos, teniendo algunos de ellos una gran afinidad por los grupos sulfhidrilo de algunas enzimas y los grupos ácido y

amino de las proteínas. A continuación, se discutirá a grandes rasgos cómo se comportan toxicológicamente hablando dichos metales, haciendo hincapié en los efectos de intoxicación con Cd y Pb; así como las consecuencias en el organismo humano y el medio ambiente. Del mismo modo, se mencionan los valores límite de concentración establecidos tanto por la Organización Mundial de la Salud como por la legislación para tales elementos en el agua de consumo.

1.1.1 Cadmio.

El Cd no se encuentra en estado libre en la naturaleza; casi todo el que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de Zinc, los cuales por lo general contienen de 0.2 a 0.4% de Cd. Las industrias del acero y del plástico son las principales fuentes de contaminación de Cd. Además, las baterías son ricas en compuestos de Cd y la mala disposición como residuo es otra fuente de contaminación.

El Cd es liberado al medio ambiente en las aguas residuales, por lo que la contaminación difusa es causada por la contaminación de los fertilizantes y del aire local, siendo los alimentos la principal fuente diaria de exposición. Otra fuente adicional y significativa de exposición son los cigarrillos; el humo del tabaco transporta dicho metal a los pulmones, la sangre lo distribuye al resto del cuerpo, donde puede incrementar los efectos por potenciación del Cd que, además ya está presente en algunos alimentos consumidos.

El Cd afecta principalmente al sistema renal. La principal afección es la pérdida de las enzimas tubulares a través de la orina. Los primeros signos de disfunción renal pueden producirse incluso con exposición a bajos niveles de Cd en el ambiente [3]. Mayores exposiciones conducen a una nefritis tubulointersticial y a la pérdida de la función renal [4].

El sistema nervioso también es afectado y especialmente si la contaminación es acompañada de otros metales pesados como mercurio y Pb [5]. Además, existe evidencia de que el Cd es cancerígeno por inhalación. [6]

La ingesta oral media diaria es de 10-35 μg ; la vida media del metal en el cuerpo de un individuo expuesto se encuentra entre los 10 y 35 años. En base a diversas consideraciones, la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece el límite de concentración de Cd en el agua de consumo en 3 $\mu\text{g/L}$ [6], mientras que el Real Decreto 140/2003 de la legislación Española establece como límite 5 $\mu\text{g/L}$. [7]

Sin embargo, no sólo el ser humano se ve afectado por la contaminación del Cd, sino que animales y plantas están igualmente expuestos a sus afectaciones. Las plantas toman el Cd a partir del suelo contaminado y esto es un daño potencial para los animales que dependen de las plantas para sobrevivir; el Cd puede acumularse en sus cuerpos, especialmente cuando ingieren muchas plantas diferentes. Un claro ejemplo son las vacas; que al igual que el ser humano, pueden tener grandes cantidades de Cd en sus riñones debido a esto.

Las lombrices y otros animales esenciales para los suelos son extremadamente sensibles al envenenamiento por Cd; pueden morir a muy bajas concentraciones y esto tiene consecuencias en la estructura del suelo. Cuando las concentraciones de Cd en el suelo son altas esto puede influir en los procesos que realizan los microorganismos del suelo amenazando a todo su ecosistema.

En ecosistemas acuáticos, el Cd puede bioacumularse en mejillones, ostras, gambas, langostas y peces. La susceptibilidad al Cd puede variar ampliamente entre organismos acuáticos. Se sabe que organismos de agua salada son más resistentes al envenenamiento por este metal que los organismos de agua dulce. Animales que ingieren Cd, algunas veces tienen la presión sanguínea alta, daños en el hígado, en los nervios y el cerebro. [8], [9]

1.1.2 Plomo.

La contaminación por Pb proviene principalmente de la industria de producción de aleaciones y de baterías plomo-ácido. El Pb rara vez está

presente en el agua del grifo como resultado de su disolución por fuentes naturales; más bien, su presencia se debe principalmente a los efectos del agua corrosiva en los sistemas de plomería del hogar que contienen Pb en las tuberías, soldaduras, accesorios o las conexiones de servicio a los hogares.

La cantidad de Pb disuelto en el sistema de plomería depende de varios factores, incluyendo el pH, la temperatura, la dureza del agua y el tiempo de permanencia del agua; siendo el agua más blanda y ácida la más solvente para el Pb. Los residuos libres de cloro en el agua potable tienden a formar más sedimentos insolubles que contienen Pb, mientras que los residuos de cloramina pueden formar sedimentos más solubles en la tubería de Pb. [6]

La exposición al Pb está asociada con una amplia gama de efectos: los efectos del desarrollo neurológico, la mortalidad (principalmente debido a las enfermedades cardiovasculares), la insuficiencia renal, la hipertensión, el deterioro de la fertilidad y los resultados adversos en el embarazo. El sistema nervioso es el más afectado por la contaminación con Pb, produciéndose cambios en el neurocomportamiento [10] y afectando las funciones neurológicas. Los niños tienden a absorber Pb de 4 a 5 veces más que los adultos; se acumula principalmente en el esqueleto e interfiere en el metabolismo de calcio y vitamina D.

Los efectos en el desarrollo neurológico en niños son generalmente asociados a las bajas concentraciones de Pb en la sangre más que los otros efectos; es decir, que el peso de la evidencia es mayor para los efectos del desarrollo neurológico que para otros efectos sobre la salud y los resultados de los estudios son más consistentes que los de los otros efectos.

Para los adultos, el peso de la evidencia es más grande y más consistente en el aumento asociado con el Pb en la presión arterial sistólica. El comité de expertos en aditivos alimentarios (JECFA por sus siglas en Inglés) concluyó que los efectos sobre el neurodesarrollo y la presión arterial sistólica proporcionaron las bases apropiadas para los análisis dosis-respuesta.

Basado en los análisis dosis-respuesta, la JECFA estimó que la ingesta provisional semanal tolerable (PTWI por sus siglas en Inglés) previamente establecida de 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal, está asociada con una disminución de al menos 3 puntos de coeficiente intelectual (IQ) en los niños y en un aumento en la presión arterial sistólica de aproximadamente 0.4 kPa en adultos. Estos cambios son importantes cuando se observan anomalías de IQ o presión sanguínea a nivel de una población; la JECFA concluyó entonces que este PTWI no podía seguir siendo considerado como protector para la salud y lo retiró.

Debido a que los análisis dosis-respuesta no brindaron ninguna indicación de algún umbral en los efectos clave del Pb, la JECFA concluyó que no era posible establecer un nuevo PTWI; así mismo reafirmo que los grupos más vulnerables eran los fetos, lactantes y niños.

Debido a que la mayoría del Pb en el agua potable proviene de las tuberías de las construcciones, el remedio consiste en sustituir las tuberías y los accesorios que contengan Pb, lo cual requiere mucho tiempo y dinero. Por lo tanto, se hace hincapié en que deben aplicarse todas las demás medidas prácticas para reducir la exposición al Pb, incluyendo implementar el control de corrosión.

También existe evidencia de que el Pb a muy bajas concentraciones es un agente cancerígeno, manifestándose mayoritariamente en el sistema renal. El límite provisional establecido de Pb en agua de consumo según la OMS, es 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ y es provisional sobre la base del rendimiento del tratamiento y la capacidad analítica. [6] En cuanto a la Legislación Española; solía utilizarse como límite 25 $\mu\text{g}/\text{L}$, sin embargo a partir del 2014 el límite se redujo a 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ con lo que coincide con el sugerido por la OMS. [7]

El Pb se acumula en los cuerpos de los organismos acuáticos y terrestres; éstos experimentarán efectos en su salud por envenenamiento por Pb, lo cual puede alterar los ciclos naturales en ambos ecosistemas e influir en

los balances globales; ya que se puede acumular en organismos individuales pero también tomar parte en las cadenas alimenticias.

Por ejemplo, los efectos sobre la salud de los crustáceos pueden tener lugar incluso cuando sólo hay pequeñas concentraciones presentes. Las funciones en el fitoplancton pueden ser perturbadas por el metal en cuestión, el fitoplancton es una fuente importante de producción de oxígeno en mares y muchos grandes animales marinos lo utilizan como alimento. [8], [9]

1.2 Técnicas analíticas para la detección y cuantificación de metales pesados.

En el campo de la Química Analítica, la tendencia es simplificar el protocolo de análisis de una muestra determinada, reduciendo así los tiempos y costos. Tradicionalmente se ha utilizado instrumentación muy sofisticada, tal como cromatógrafos, espectrofotómetros, ICP-masas, etc., de costo elevado y que requiere especialización por parte del operario. Además, este tipo de equipos son incompatibles con análisis en continuo o pruebas de campo.

Aunque los sensores químicos se presentan como una clara alternativa, ya que permiten realizar análisis *on-line*; su sensibilidad y fiabilidad es mucho menor que la ofrecida por la instrumentación analítica convencional.

Los campos donde los sensores químicos han tenido una mayor implantación son principalmente, la biomedicina, el medioambiente y, en los últimos años, en la industria alimentaria; además se están desarrollando de forma exponencial en otros sectores como la bioseguridad. [11]

1.2.1 Sensores

Un sensor químico es un dispositivo capaz de traducir la información química de una muestra en una señal analítica útil [12]. Los sensores químicos constan de dos componentes básicos: un sistema de reconocimiento o receptor y un transductor, sobre el que se encuentra conectado el primero.

El receptor reconoce selectivamente la información química presente en la muestra, y la convierte de forma que pueda ser reconocida por el transductor. Éste la transforma, a su vez, de una señal primaria a una señal secundaria procesable fácilmente, generalmente eléctrica u óptica. Existen tres tipos de receptores [13],

- Físicos, cuando no hay reacciones químicas involucradas en la detección, un ejemplo son los materiales piezoeléctricos utilizados para detectar cambios de masa.
- Químicos, la señal proviene de una reacción química, por ejemplo agentes quelatantes, ionóforos, etc.
- Biológicos, cuando el material receptor tiene una procedencia biológica. Por ejemplo, enzimas, anticuerpos, ADN, células, etc. En este caso, los sensores químicos son denominados biosensores (*Tabla 1*).

La clasificación de los sensores se puede realizar atendiendo a diferentes criterios, como son el tipo de receptor utilizado, la metodología empleada para inmovilizar este receptor o el tipo de transductor utilizado, siendo ésta la más aceptada [14].

Tipos de Transductores	Descripción
Ópticos	Transforman los cambios producidos en una señal óptica por la interacción de un analito con el receptor.
Electroquímicos	La señal transformada es debida a una interacción electroquímica entre el analito y el electrodo.
Piezoeléctricos	Dispositivos que transforman un cambio de masa que se da sobre el electrodo modificado con materiales con propiedades piezoelectrónicas.
Térmicos	Dispositivos capaces de medir cambio de calor sobre la superficie del electrodo.

Tabla 1. Clasificación de sensores químicos y biosensores según el transductor utilizado. [11]

Los sensores electroquímicos, que son los que utilizaremos en el presente trabajo, fueron los que generaron más publicaciones científicas entre la década de los ochenta y la de los noventa [15]–[17]. Hecho que estuvo claramente ligado a que los dispositivos eran más robustos, de fabricación más simple y económica y además con un amplio intervalo de linealidad; así como tiempos de respuesta muy cortos. Por otra parte, los equipos utilizados para recoger y procesar la señal, tales como potenciostatos y conductímetros, son económicos, de fácil mantenimiento, manejo y miniaturización; así como fácilmente automatizables y, además, son de uso común en la mayoría de los laboratorios de análisis.

Existen tres grandes grupos de transductores electroquímicos clasificados según la técnica electroquímica utilizada para obtener la información de la muestra: conductimétricos, potenciométricos y amperométricos.

Los transductores conductimétricos se basan en la medida de cambios de conductividad (o alguna propiedad asociada a ésta) provocados por el analito, ya sea en la solución de medida o en la membrana selectiva. En algunos casos, se pueden llegar a medir incluso cambios de conductividad del propio analito [16].

Después tenemos los transductores potenciométricos que consisten en la determinación de una diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo y uno de referencia. Este tipo de transductores son el grupo de dispositivos electroquímicos más desarrollados y estudiados entre 1985 y 1997. Históricamente, el origen de los sensores químicos se remonta a principios del siglo XX con el desarrollo del electrodo de vidrio [18], uno de los electrodos potenciométricos más utilizados.

De manera más reciente han aparecido un tipo de sensores selectivos de iones denominados sensores voltamperométricos. Las curvas intensidad-potencial generadas proporcionan analíticamente más información que las curvas de potencial de equilibrio obtenidas bajo condiciones potenciométricas;

además, el potencial reversible puede calcularse a partir de datos obtenidos bajo condiciones dinámicas. Requiere preparar un electrodo por ion a determinar y se basa en la ecuación de Nernst, adaptadas por Bond y Col. [19], que establecen una relación directa entre el potencial reversible y el logaritmo de la concentración del ion en el electrolito.

Por último tenemos a los transductores amperométricos; los cuales, se basan en la aplicación de un potencial fijo sobre un electrodo de trabajo, generalmente de platino, oro o grafito, respecto a un electrodo de referencia. Un tercer electrodo, denominado auxiliar, es necesario en la mayoría de los casos para completar la celda electroquímica [20]. También es posible realizar análisis basados en técnicas voltamperométricas, variando el potencial de trabajo de forma controlada.

Los transductores amperométricos se fundamentan en la proporcionalidad existente entre la concentración de una determinada especie electroactiva y la corriente eléctrica registrada al oxidarse o reducirse sobre la superficie de un electrodo polarizado. Esta relación intensidad-concentración se comporta según la Ley de Fick.

De forma que, en un sistema electroquímico en el que ocurre una determinada reacción; se utiliza a menudo una celda electroquímica de tres electrodos: auxiliar, de referencia y de trabajo. Dependiendo si la reacción en el electrodo es de reducción u oxidación, el electrodo de trabajo será contemplado como catódico o anódico, respectivamente.

1.2.1 Voltametría de Redisolución anódica.

Los métodos electroquímicos de análisis abarcan una amplia gama de técnicas, con límites de detección que varían mucho de acuerdo al procedimiento utilizado; el método electroquímico más sensible del que se dispone para realizar la determinación de dichos metales es el análisis por redisolución; este procedimiento esencialmente consiste en la preconcentración del analito sobre la superficie del electrodo por la aplicación

de un potencial eléctrico o por la adsorción de un complejo del metal sobre la superficie del electrodo, posterior a la preconcentración se procede a obtener la señal de interés analítico. [14], [21], [22]

Para realizar determinaciones por redisolución anódica, deben llevarse a cabo dos etapas sucesivas previo al procedimiento de medición; primeramente, como se ha dicho se debe realizar la preconcentración electroquímica del analito a determinar, para lo cual se hace una electrólisis de reducción a potencial constante y en condiciones de agitación, por un tiempo determinado. Luego se realiza la estabilización del depósito obtenido, continuando la electrólisis del paso anterior pero sin agitación, por un tiempo corto y, finalmente, se hace el barrido voltamétrico para promover la oxidación del analito preconcentrado, obteniéndose la señal con interés analítico y este paso es el que caracteriza esta modalidad de análisis por redisolución (*figura 1*). [21]

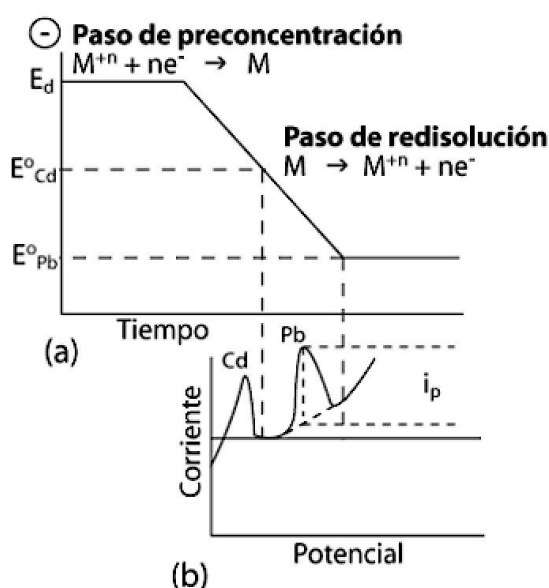


Figura 1. Esquema de un proceso de voltametría de redisolución anódica. (a)Pasos de potencial aplicados. (b)Voltamograma de redisolución.[23]

Debe hacerse notar que la condición hidrodinámica durante la etapa de preconcentración electroquímica es de vital importancia, a las concentraciones tan bajas que se trabaja debe promoverse el transporte de masa a la superficie del electrodo a fin de preconcentrar la mayor cantidad de analito sin utilizar tiempos extremadamente largos, pues desde el punto de vista del análisis se

requiere que el método sea eficiente tanto respecto a la calidad del análisis como en lo concerniente al tiempo que este toma.

Los métodos de redisolución ofrecen una alternativa a las técnicas espectrométricas de cuantificación; obteniendo resultados estadísticamente comparables con absorción y fluorescencia atómica de vapor frío (CV-AAS y CV-AFS), Monterroso [24] propone la determinación de Pb^{2+} en muestras de agua de mar por redisolución anódica, con voltametría de pulso diferencial, con límites de detección de 6×10^{-11} mol/L.

1.2.2 Voltametría de pulso diferencial.

La redisolución de la especie preconcentrada sobre el electrodo, se hace mediante un barrido de potencial, en el cual el analito es oxidado (redisolución anódica) o reducido (redisolución catódica). La voltametría de pulso diferencial es una técnica por la que se pueden obtener señales de redisolución para trazas de metales. Ésta consiste en aplicar pulsos de magnitud fija (superpuestos sobre una rampa lineal de potencial) al electrodo de trabajo. La corriente es medida dos veces, una justo antes de aplicar el pulso y otra durante el tiempo de vida del pulso. El instrumento resta la primera corriente medida de la segunda y la representa contra el potencial aplicado. [25] Una señal típica obtenida por voltametría de pulso diferencial aplicada a la determinación de Pb^{2+} se muestra en la *figura 2*.

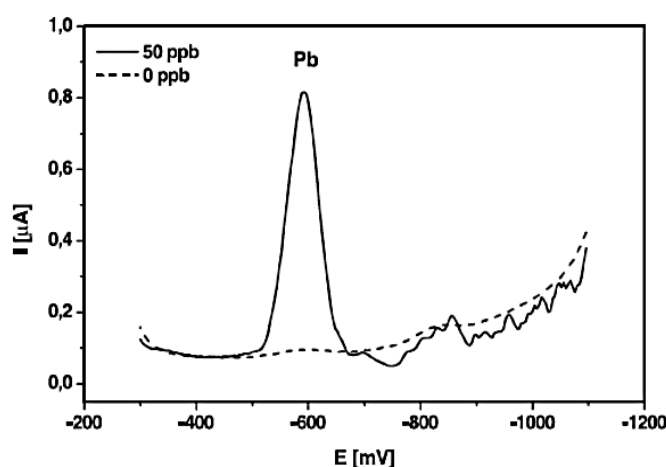


Figura 2. Voltamograma por voltametría de pulso diferencial en el análisis de redisolución de Pb^{2+} sobre electrodo de pasta de carbono modificado con bismuto. [23]

1.2.3 Voltametría Cíclica.

La voltametría cíclica es la técnica más utilizada para la adquisición de información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas. El poder de la voltametría cíclica resulta de su capacidad para proporcionar rápidamente información considerable sobre la termodinámica de los procesos redox, sobre la cinética de las reacciones heterogéneas de transferencia de electrones y sobre las reacciones químicas acopladas o los procesos de adsorción.

La voltametría cíclica es a menudo el primer experimento realizado en un estudio electroanalítico. En particular, ofrece una localización rápida de potenciales redox de las especies electroactivas y una conveniente evaluación del efecto de los medios sobre el proceso redox. La voltamperometría cíclica consiste en escanear linealmente el potencial de un electrodo de trabajo estacionario (en una solución no agitada) usando una forma de onda de potencial triangular. Dependiendo de la información buscada, pueden usarse ciclos únicos o múltiples. Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante del potencial aplicado. El gráfico resultante de corriente versus potencial se denomina voltamograma cíclico. El voltamograma cíclico es una función complicada y dependiente del tiempo de un gran número de parámetros físicos y químicos.

La figura 3 ilustra la respuesta esperada de un par redox reversible durante un ciclo de potencial único. Se supone que solamente está presente inicialmente la forma oxidada O. De este modo, se selecciona una exploración de potencial negativo para el primer semiciclo, comenzando desde el valor de la corriente donde no se produce ninguna reducción. A medida que el potencial aplicado se aproxima al característico E para el proceso redox, una corriente catódica comienza a aumentar, hasta que se alcanza un pico. Después de atravesar la región de potencial en la que tiene lugar el proceso de reducción, la dirección del barrido de potencial se invierte. Durante la exploración inversa, las moléculas R (generadas en el ciclo de avance directo y acumuladas cerca de la superficie) se vuelven a oxidar de nuevo hasta O y se obtienen resultados anódicos. Los picos característicos en el voltamograma cíclico son causados

por la formación de la capa de difusión cerca de la superficie del electrodo. Éstos se pueden entender mejor examinando cuidadosamente los perfiles de la concentración-distancia durante el barrido potencial.

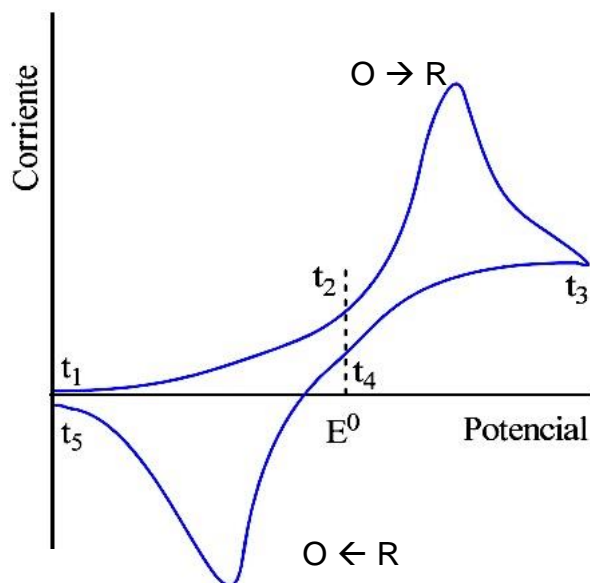


Figura 3. Ciclo voltamograma típico para una reacción reversible. [26]

1.3 Materiales para electrodos

La mayoría de electrodos de trabajo consisten en metales inertes como oro, plata o platino, carbono inerte, etc. [27]

Aunque cualquier material conductor puede en principio ser utilizado para fabricar electrodos, la experiencia demuestra que existen unos más idóneos que otros; el problema principal en su elección es el desgaste, se desea siempre que el desgaste sea mínimo y para ello el material debe presentar ciertas propiedades físicas (como el alto punto de fusión y buena conductividad térmica) y mecánicas (bajo peso específico, estabilidad dimensional y fácil mecanización). Sin embargo; otros factores a considerar en la elección del material son el número de electrodos a mecanizar, sus dimensiones, precio y la facilidad de adquisición en el mercado.

Los principales materiales utilizados se pueden dividir en dos grupos: los metálicos (cobre electrolítico, cobre al Pb^{2+} , cuprotungstenos, aluminio, latón, acero, cuprografitos) y los no metálicos; en este segundo grupo se puede incluir el grafito. [28]

El grafito es una de las formas alotrópicas en que podemos encontrar el carbono. Se encuentra generalmente en agregados compactos, más raramente en cristales hexagonales y se origina en gran medida en depósitos carbonosos sedimentarios transformados por el metamorfismo. [29]

Este material es continuamente empleado en la fabricación de electrodos electroquímicos dado que cumple con las propiedades antes mencionadas; sin embargo dichas características en ocasiones son más apropiadas para electrodos de gran tamaño y al ser el grafito un material frágil se ha de extremar precaución en el proceso. Es por estas y otras razones que en repetidas ocasiones se descarta este tipo de material y se prefiere trabajar con materiales rígidos modificados o no. [30]

En ocasiones el material suele modificarse con polímeros; en el caso de los polímeros termoestables o termofijos, las resinas epóxicas han sido extensivamente utilizadas en recubrimientos protectores, aplicaciones eléctricas, adhesivos, refuerzo y otras aplicaciones. La resina epóxica es la resina termoestable más utilizada debido a su excelente adherencia, buenas propiedades mecánicas, eléctricas, resistencia química y resistencia al calor. [31]

Sin embargo; si en primera instancia no se consigue realizar la construcción del electrodo, se puede recurrir a la utilización de electrodos comerciales que representan otra posibilidad, siendo específicamente empleados en el presente trabajo los electrodos serigrafiados con nanofibras de carbono (CNFs) cuyas especificaciones se relatan en el apartado 3.

1.4 Nanotecnología.

Además de conferirle mejores características al electrodo en cuestión mediante las CNFs, se decidió emplear la nanotecnología; más específicamente las nanopartículas de plata para observar el comportamiento del electrodo.

La nanotecnología trata sobre las diferentes estructuras de la materia con dimensiones del orden de una milmillonésima parte de metro. Aunque la nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es; además tales estructuras han existido en la Tierra desde el mismo origen de la vida. [32]

En la última década se ha documentado un amplio crecimiento en la investigación sobre NPs ya que representa una gama de oportunidades innumerables que día a día realiza grandes aportaciones a la ciencia. Como se observa en la *figura 4*, además del incremento anual de las publicaciones encontramos que para los primeros cinco meses del presente año ya se registran casi 15000 publicaciones por lo que se intuye que al finalizar el 2017 se superará al año anterior, siguiendo con la tendencia.

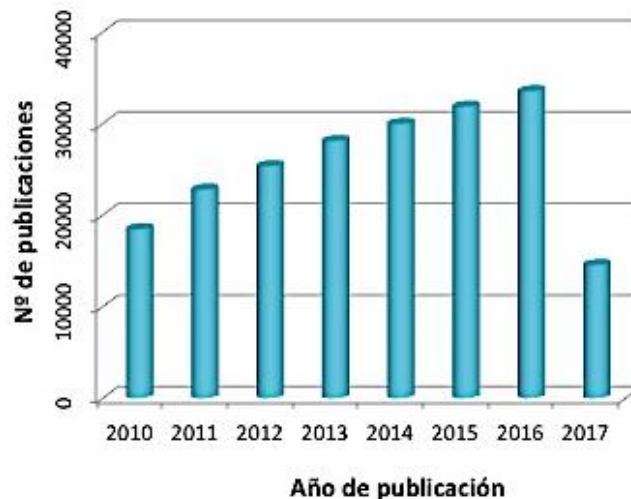


Figura 4. Tendencia de publicaciones sobre NPs del 2010-2017. [33]

Los nanomateriales son una nueva clase de materiales (sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o bien, una combinación de éstos), en donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm. Cuando el tamaño o dimensión de un material es continuamente reducido de

un tamaño macroscópico, tal como metros o centímetros, a un tamaño muy pequeño de unos cuantos nanómetros, sus propiedades se modifican y se mejoran.

De acuerdo al número de dimensiones que se encuentren en el régimen nanométrico, los nanomateriales se pueden clasificar de la manera siguiente:

- a) Cuando todas las dimensiones del material son de gran tamaño que se refiere a materiales tridimensionales que se encuentran en el estado masivo.
- b) Si una de las dimensiones se reduce mientras que las otras dos siguen siendo grandes se obtiene una estructura conocida como pozo cuántico (*quantum well*), la cual corresponde a los materiales bidimensionales tales como películas delgadas.
- c) Si dos dimensiones son reducidas y una dimensión sigue siendo grande, la estructura resultante se conoce como un cable cuántico (*quantum wire*), la cual se relaciona a materiales unidimensionales como es el caso de los nanoalambres y nanotubos.
- d) Se encuentra el caso extremo de este proceso de reducción de tamaño en el que las tres dimensiones alcanzan un tamaño nanométrico a lo que se le conoce como punto cuántico (*quantum dot*), que es el caso de los materiales cero dimensionales como las nanopartículas.

En la *figura 5* se ilustran estos procesos de disminución de tamaño para el caso de una geometría rectilínea.

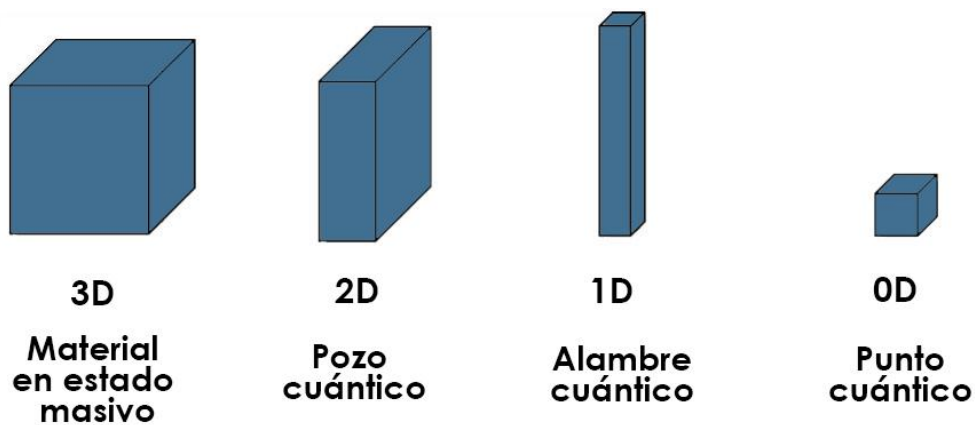


Figura 5. Generación progresiva de nanoestructuras rectangulares.[32]

De manera general, existen dos enfoques para la obtención de nanopartículas, los llamados “top-down” (métodos físicos) y “botton-up” (métodos químicos).

Los métodos “top-down”, tales como división mecánica, depósito y crecimiento de películas, evaporación metálica, involucran la subdivisión de los metales masivos [34]. Mientras que los métodos por los que se obtienen dispersiones coloidales son un buen ejemplo del enfoque “botton-up” en la síntesis de nanopartículas.

Existen ventajas y desventajas en ambos enfoques. Entre otros, el mayor problema con el enfoque “top-down” es la imperfección de la estructura en la superficie. Es bien conocido que las técnicas convencionales “top-down” como litografía pueden causar daños cristalográficos a los patrones procesados, y adicionalmente los defectos pueden ser introducidos incluso en cada etapa de grabado. Por ejemplo, los nanoalambres hechos por litografía no son uniformes y pueden contener muchas impurezas y defectos estructurales en la superficie. Las imperfecciones podrían tener un impacto significativo en las propiedades físicas y en la química de la superficie de nanoestructuras y nanomateriales [35]. Aunado a lo anterior, la distribución de tamaño de partícula es muy amplia y las partículas obtenidas son en general mayores a 10 nm y no son reproducibles [36].

Por otra parte, el enfoque “bottom-up” es con frecuencia mencionado con mayor énfasis en la literatura de la nanotecnología y se refiere a la síntesis de un material construido átomo a átomo, molécula a molécula o clústeres a clústeres.

En química orgánica y/o ciencia de los polímeros, se sabe que los polímeros son sintetizados mediante la conexión de monómeros individuales. En el crecimiento de cristales, las especies químicas, como átomos, iones y moléculas, después de que inciden en la superficie de crecimiento, se reúnen en núcleos para formar una estructura cristalina. Aunque el enfoque “bottom-up” no es nada nuevo, juega un papel importante en la fabricación y procesamiento de nanoestructuras y nanomateriales.

Hay varias razones para esto. Cuando las estructuras se dividen en una escala nanométrica, hay pocas opciones para un enfoque “top- down”. El enfoque “bottom-up” promete una mejor oportunidad de obtener nanoestructuras con menos defectos y una composición química más homogénea. Esto es debido a que el enfoque “bottom-up” es impulsado principalmente por la reducción de la energía libre de Gibbs, de modo que nanoestructuras y nanomateriales producidos están más cerca de un estado de equilibrio termodinámico [35]. Dentro de este enfoque de “bottom-up” se encuentra la reducción de sales de metales de transición que es de los más usados para el control de tamaño de las partículas [36]. En la *figura 6* se muestran los dos métodos principales para la obtención de nanopartículas metálicas.

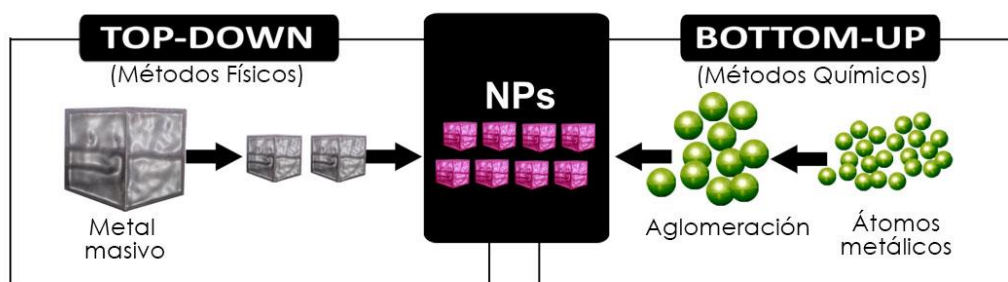


Figura 6. Representación de los métodos para preparar nanopartículas metálicas. [37]

1.5 Personalización de sensores con NPs.

La idea de utilizar nanopartículas (NPs) metálicas para observar la reacción sucedida en el electrodo es que cada NP se comporte como un nanoelectrodo; de esta manera, se desea obtener una optimización de la señal que emite el electrodo, transformándolo para detectar de manera más eficaz los iones de interés. Dichas NPs podrán ser depositadas mediante tres escenarios diferentes:

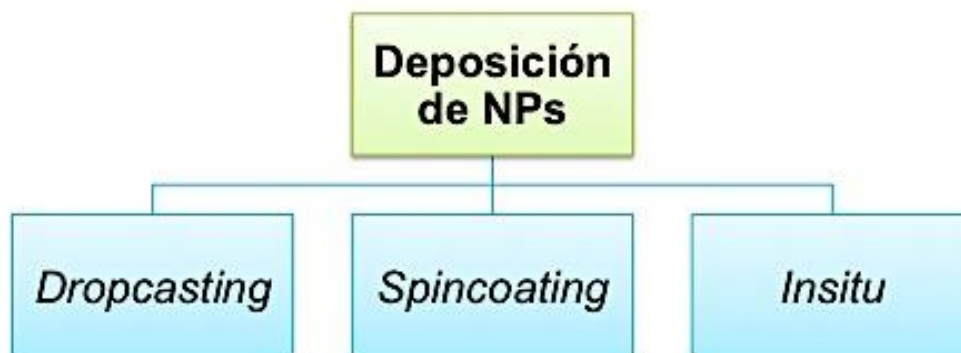


Figura 7. Metodologías de deposición de NPs utilizadas en el proyecto.

- a) *Dropcasting*; que se refiere a depositar las NPs manualmente sobre la superficie del electrodo comercial con ayuda de una micropipeta, cuyo procedimiento se explicará más adelante.

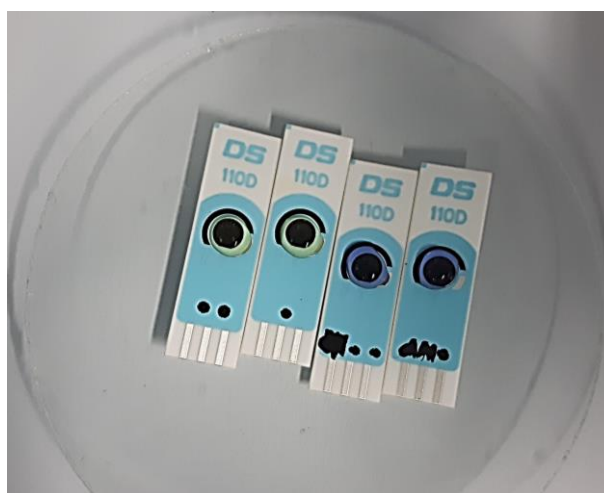


Figura 8. Deposición de nanopartículas de plata por dropcasting.

b) *Spincoating*; depositando las NPs mediante el uso del *Spin Coater*.

Un *Spin Coater* es un dispositivo utilizado para aplicar una película a un sustrato. El sistema rotará el sustrato a varias velocidades mientras que el material de revestimiento se dispensa sobre su superficie. La rotación se continúa mientras el fluido gira sobre los bordes del sustrato, hasta que se alcanza el espesor deseado de la película.

De manera que, “spin coating” es un procedimiento utilizado para depositar películas delgadas uniformes en sustratos planos. Por lo general, se aplica una pequeña cantidad de material de recubrimiento sobre el centro del sustrato, que está girando a baja velocidad o no está girando en absoluto.

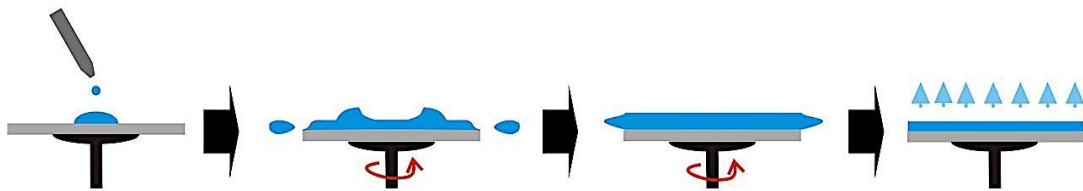


Figura 9. Deposición de nanopartículas por spin coating.

El sustrato se hace girar entonces a alta velocidad con el fin de esparcir el material de recubrimiento mediante la fuerza centrífuga.

c) *In situ*; que consiste en sumergir el electrodo comercial en los distintos vasos de precipitado que contengan las disoluciones de interés por un tiempo determinado, dicho procedimiento será descrito en el apartado correspondiente.

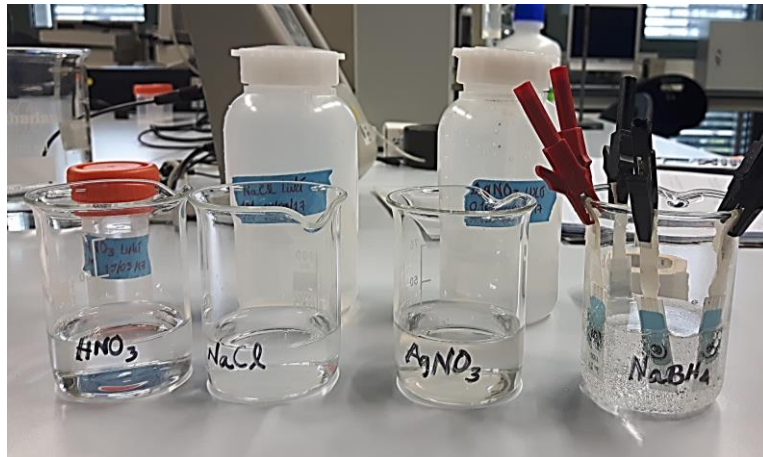


Figura 10. Deposición de nanopartículas de plata *in situ*.

Una vez depositadas las NP's por medio de alguna de las tres metodologías antes mencionadas, podremos observar cuál de los escenarios brinda óptimos resultados.

2. OBJETIVOS Y ALCANCES

El presente trabajo pretende seguir una línea multi-objetivo; enfocándose en las siguientes líneas de trabajo e investigación.

2.1 Objetivo General.

Utilizar estrategias de la modificación personalizada de micro electrodos comerciales de nanofibras de carbono, dopados con una capa de nanopartículas de plata que optimice la respuesta electroquímica del mismo electrodo comercial antes de ser dopado.

Una vez que se haya logrado optimizar la respuesta de dichos micro electrodos; detectar la presencia de iones de interés medio ambiental como lo son el Pb^{2+} y el Cd^{2+} , en disoluciones acuosas; de tal manera que se consigan menores límites de detección y/o mayor sensibilidad.

2.2 Objetivos Específicos.

- a) Sintetizar nanopartículas de plata que puedan ser fácilmente depositadas en la superficie del electrodo comercial con la finalidad de una determinación cuantitativa posterior de otros metales mediante voltametría de redisolución.
- b) Evaluar la eficiencia de las tres metodologías de deposición de nanopartículas antes mencionadas.
- c) Estudiar la morfología de los nanomateriales mediante microscopía electrónica.
- d) Aplicar procedimientos electroanalíticos para la detección de los metales depositados sobre los electrodos modificados.

- e) Determinar la sensibilidad y los límites de detección de los diferentes iones metálicos analizados.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos Utilizados

Todos los reactivos utilizados en el proyecto son de grado analítico. Las soluciones estándar de Pb^{2+} y Cd^{2+} (2072 ppb Pb (II) y 1124,11 ppb Cd (II)) fueron preparadas disolviendo nitrato de plomo (II) y nitrato de cadmio (II) de la marca Fluka y VWR respectivamente.

Reactivo	Marca	Pureza
Citrato Trisódico	Sigma-Aldrich	-
Ácido poliestirensulfónico de sodio	Sigma-Aldrich	-
Borohidruro de Sodio	PanReac	96 %
Ácido Ascórbico	Scharlau	99,7 %
Nitrato de Plata	Sigma-Aldrich	99 %
Ácido Nítrico	J. T. Baker	65 %
Cloruro de Sodio	PanReac AppliChem	99,5 %
Nitrato de Cadmio	VWR	99 %
Nitrato de Plomo	Fluka	99 %
Ácido Acético	Merck	96 %
Acetato de Sodio	PanReac AppliChem	99 %

Tabla 2. Reactivos utilizados durante la realización del proyecto.

3.2 Materiales y Equipos.

Durante la elaboración de este proyecto se han utilizado equipos para caracterización propiedad de la UAB en su campus de Bellaterra; así como de la UPC en el campus EEBE del Barcelona Research Center for Multiscale Science and Engineering (BRCMSE). Las pruebas y análisis realizadas se desarrollaron en los laboratorios del SETRI del Departamento de Ingeniería Química de la UPC.

- Potenciostato

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un Potenciostato/Galvanostato multicanal M204 controlado por computadora mediante el software NOVA versión 2.1 desarrollado por la empresa METROHM Autolab B.V.®

- Spin Coater

El Equipo “Spin Coater” utilizado en el presente trabajo pertenece a la marca Laurell®, modelo WS-650-8B; ha sido utilizado para depositar las NPs de manera uniforme en la superficie del electrodo, y sus características se detallan a continuación.

El sistema de recubrimiento del modelo utilizado puede acomodar hasta capas de 200 mm de diámetro y sustratos de 178 mm x 178 mm, cuenta con una velocidad de rotación máxima de 12000 RPM (basada en una capa de silicio de 100 mm de diámetro).

- Microscopio electrónico de Transmisión (TEM)

El TEM es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. El microscopio electrónico de transmisión que se utilizó para caracterización pertenece a la marca JOUL® de modelo JEM-2010, propiedad de la UAB.

- Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El SEM es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles.

El microscopio electrónico de barrido utilizado para el presente proyecto es marca ZEISS® y modelo Gemini.

- UV-VIS

El espectrofotómetro utilizado es de la marca Hewlett Packard (hp) modelo 8453.

-Bomba de Jeringa

En la síntesis de nanopartículas de plata se utilizó una bomba de jeringa de marca Kd Scientific, modelo KDS 510.

- Electrodo comercial

Se utilizaron electrodos de la marca DROPSENS®, modelo 110 CNF. Se trata de electrodos de carbono serigrafiados con nanofibras de carbono (CNFs) (*figura 11*).

Son dispositivos desechables de bajo costo, especialmente diseñados para trabajar con microvolúmenes de muestra. Ideal para el control de calidad,

en investigación y también para la enseñanza de la electroquímica. Sus dimensiones son: 3,4 x 1,0 x 0,05 cm (largo x ancho x alto).

La celda electroquímica del electrodo, consiste en un electrodo de trabajo compuesto de CNF y carbono (4mm diámetro), el electrodo auxiliar de carbono y el electrodo de referencia de plata; mismos que fueron empleadas a lo largo de todo el proyecto, ya que no se utilizaron electrodos externos para ninguna prueba electroquímica.

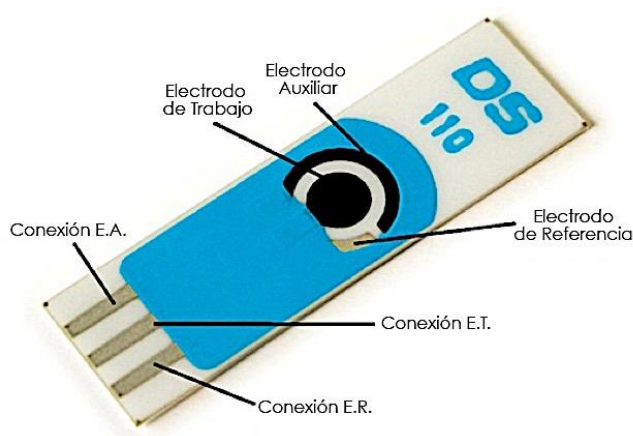


Figura 11. Electrodo de Carbono con CNFs.

3.3 Síntesis de Nanopartículas de Plata.

Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “bottom-up” para la síntesis de nanopartículas; en nuestro caso hemos utilizado un método coloidal. Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeñas como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación; si son lo suficientemente pequeña para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a choques colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el

rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas. [38]

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio, el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactivos, del reductor y del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por períodos de tiempo muy largos.

3.3.1 Semillas de plata.

Se llevaron a cabo por la combinación de citrato trisódico en disolución acuosa (5 mL, 2.5 mM), ácido poliestirensulfónico de sodio (PSSS; 0.25 mL, 500 mg/L) y NaBH_4 acuoso (0.3 mL, 10 mM, recién preparado); se agregó AgNO_3 (5 mL, 0.5 mM) a una velocidad de 2 mL/min, mediante una bomba de jeringa, mientras se agitaba continuamente. [39]

3.3.2 Crecimiento de nanoprismas de plata.

La producción de nanoprismas se llevó a cabo por la combinación de 5 mL de agua destilada, ácido ascórbico en disolución acuosa (75 μL , 10 mM) y diferentes cantidades de la disolución de semillas de plata; seguido por la adición de AgNO_3 en disolución acuosa (3 mL, 0.5 mM) a una velocidad de 1 mL/min. Después de la síntesis, se agrega citrato trisódico en disolución acuosa (0.5 mL, 25 mM) con el objetivo de estabilizar las partículas; posteriormente la muestra es diluida en agua Milli-Q como se desee.

El agua Milli-Q se utiliza para todas las disoluciones. La síntesis se completa después de los 3 minutos requeridos para la adición del AgNO_3 durante los cuales el color de la disolución cambia en respuesta al crecimiento de los nanoprismas. [40]

3.4 Deposición de Nanopartículas de Plata

Como se menciona en el apartado 1.5 la deposición de las NPs puede influir en la optimización de la señal del electrodo por lo que se implementaron para el presente proyecto tres alternativas, cuyos procedimientos se describen a continuación.

3.4.1 *Dropcasting*

Con la ayuda de una micro pipeta se colocaron 40 μL de semillas de plata sobre el electrodo Dropsens; posteriormente se colocó en estufa a 50°C durante 30 minutos.

Para la deposición de nanoprismas de plata se lleva a cabo el mismo procedimiento, colocando 40 μL de nanoprismas de la concentración deseada; en este caso los nanoprismas que contienen 400 μL de semillas de plata.

3.4.2 *Spin Coating*

Este procedimiento se llevó a cabo colocando con micropipeta 20 μL de NPs de plata sobre el electrodo de trabajo del electrodo comercial. Se aplica el vacío y con el nitrógeno en marcha se inicia el ciclo que se haya editado según la conveniencia del usuario; en este caso se aplicó 3 minutos a 2000 rpm; una vez detenido se aplicaron los 20 μL restantes para igualar la cantidad aplicada en *dropcasting* y se inició nuevamente el mismo ciclo.

Se optó por la velocidad antes mencionada y no una superior dado a que en intentos previos se observó que a mayor velocidad se perdía un poco de la muestra de NP's. En cualquiera de los casos, aunque el procedimiento se modifique tanto en lo referente a las rpm como al tiempo, es una metodología que reduce al máximo los tiempos de deposición de NPs sobre la superficie del electrodo.

Una vez finalizados los ciclos aplicados para obtener el electrodo con las NPs depositadas completamente seco, se cierra el vacío y se retira el electrodo del equipo, estando de esta forma preparado para las pruebas electroquímicas.

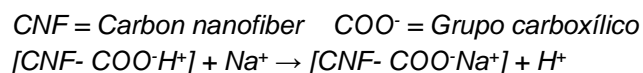
3.4.3 *In Situ*

Para la deposición de nano partículas de plata in situ se prepararon disoluciones de ácido nítrico (3M), cloruro de sodio (1M), nitrato de plata (0,1M) y borohidruro de sodio (0,2 M).

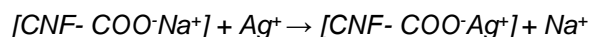
Una vez preparadas las disoluciones, se sumergió el electrodo comercial durante 1 hora en el ácido nítrico; 30 minutos en cloruro de sodio, 30 minutos en nitrato de plata y por último 30 minutos en borohidruro de sodio. Éste último debe prepararse al momento, teniendo la precaución de enjuagar con agua milli Q entre disolución y disolución.

Tal como se muestra en las siguientes reacciones; la función que desempeña el ácido nítrico es preparar la superficie para recibir las nanopartículas, después el cloruro de sodio se depositará donde se encuentra el ácido carboxílico (COOH), llevando a cabo un intercambio iónico del grupo H^+ por el Na^+ , para posteriormente fijar el ion Ag^+ . Finalmente ya que se realizó la sustitución, se procede al borohidruro de sodio que actúa como reductor.

- *Grupos Carboxílicos en forma ácida (reacción con HNO_3) y conversión a forma sódica:*



- *Intercambio iónico con el precursor de las NPs (nitrato de plata), sólo con el ion plata:*



- *Formación de NPs con el borohidruro de sodio y regeneración de forma sódica de las CNF:*



3.5 Voltametría de redisolución anódica, modalidad pulso diferencial

Para el tratamiento de los datos y el control del potenciostato se utilizó el software NOVA en su versión 2,1 cuyo procedimiento se detalla en el *Anexo I*.

Sobre la superficie de los electrodos modificados se preconcentraron el Pb^{2+} y el Cd^{2+} para luego ser determinados por redisolución. La preconcentración de los analitos se llevó a cabo aplicando un potencial de -1,4 V por un tiempo de 180 segundos para ambos metales. La voltametría de redisolución se aplicó en la modalidad de barrido de pulso diferencial desde -1,4 V hasta 0 V.

El volumen inicial utilizado en la celda es de 40 ml del tampón de ácido acético-acetado, al cual se le adicionaron diferentes alícuotas de Pb y Cd en concentraciones de 1 a 100 ppb y de 1 a 75 ppb respectivamente.

Para cada metal, el primer ciclo del procedimiento se realizó sólo con el tampón de ácido acético-acetado ($\text{pH} = 4,5$) para obtener la señal del blanco y en las siguientes repeticiones se añadieron diferentes alícuotas del metal en cuestión; de tal forma que tendremos puntos suficientes para construir la recta de calibrado una vez obtenidas las alturas de los picos que se presenten.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y Caracterización de Nanopartículas

En la *figura 12a)* se observa una de las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para la muestra sintetizada de nanopartículas precursoras de plata, corroborando así la efectiva formación de las mismas. Posteriormente, sobre la imagen se realizó un conteo de nanopartículas con ayuda del software Image J, el cual nos ayudó a generar un reporte de datos de las NPs registradas; entre dichos datos se encuentra su diámetro, lo cual nos permitió elaborar un histograma de distribución de frecuencias para conocer la familia de tamaño mayoritaria en las NPs precursoras. Como se puede observar en la *figura 12b)* el tamaño predominante de las NPs se encuentra en los $12,20 \pm 0,04$ nm, basado en el conteo de NPs observadas en la imagen. La metodología de conteo y estadística se detalla en el *Anexo II*.

Por otra parte, la *figura 12c)* presenta una imagen por microscopio electrónico de transmisión (TEM), la cual nos ofrece información sobre la estructura de las nanopartículas de plata, encontrando que las precursoras tienen una forma circular y con ayuda de la difracción de electrones sabemos que corresponde a una estructura cristalina; es decir, que hay una estructura de planos periódica.

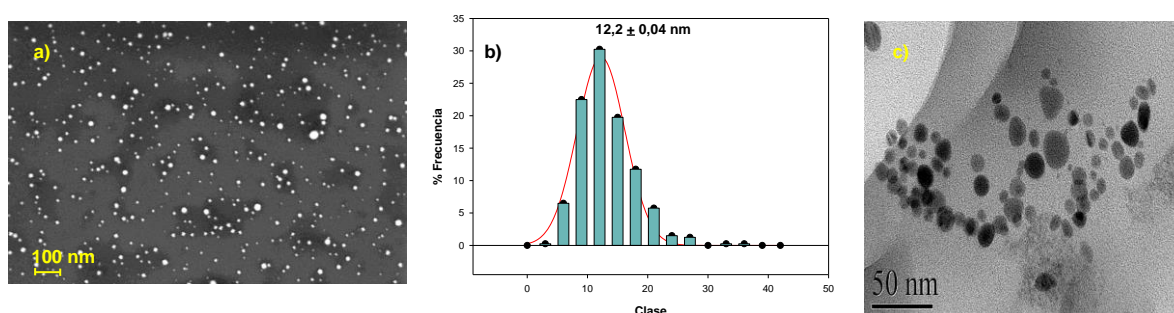


Figura 12. Semillas precursoras de plata. a) Micrografía obtenida por SEM. b) Histograma de distribución de frecuencias. c) Estructura obtenida por TEM.

De igual manera se analizó la muestra correspondiente a nanoprismas de plata con un contenido de 400 μL de NPs precursoras como lo especifica el apartado 3.3.2; el resultado se observa en la *figura 13a*) donde en las áreas blancas se muestran los nanoprismas formados en la previa síntesis. Al realizar el procedimiento de conteo y distribución de frecuencias encontramos que el tamaño predominante en los nanoprismas es de $20,4 \pm 0,09 \text{ nm}$ (*figura 13b*), respecto a la muestra en la imagen.

En lo que al TEM se refiere (*figura 13c*); los nanoprismas estudiados poseen forma de barra, hexágonos, pero en su mayoría se presentan como triángulos con estructura policristalina (*Anexo VI*).

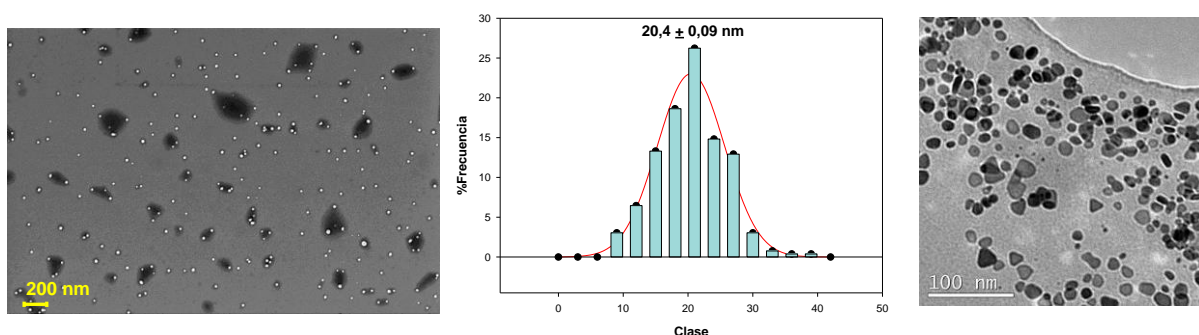


Figura 13. Nanoprismas de plata. a) Micrografía obtenida por SEM. b) Histograma de distribución de frecuencias c) Estructura obtenida por TEM.

Al pasar las muestras estudiadas por espectrofotometría UV-VIS se obtuvo el espectro correspondiente a cada una donde se puede observar que las NPs precursoras tienen una longitud de onda aproximada de 400 nm; la aparición de bandas de absorción en el espectro alrededor de longitudes de onda de 400 a 450 nm indica la presencia de NPs metálicas esféricas. Estas bandas se deben a la absorción por resonancia de los plasmones superficiales. [41]

La longitud de onda de los nanoprismas estudiados oscila alrededor de los 600 nm; ya que la posición espectral se puede ajustar controlando el tamaño de los nanoprismas, sin ninguna variación significativa en su grosor. Esto puede lograrse mediante un ajuste en la cantidad de semillas que se

agregan en el crecimiento, [39] de manera que, cuanto mayor cantidad de semillas de plata se agregan a la síntesis de nanoprismas, el plasmón espectral se acerca más al espectro de las semillas precursoras (ver *Anexo III*).

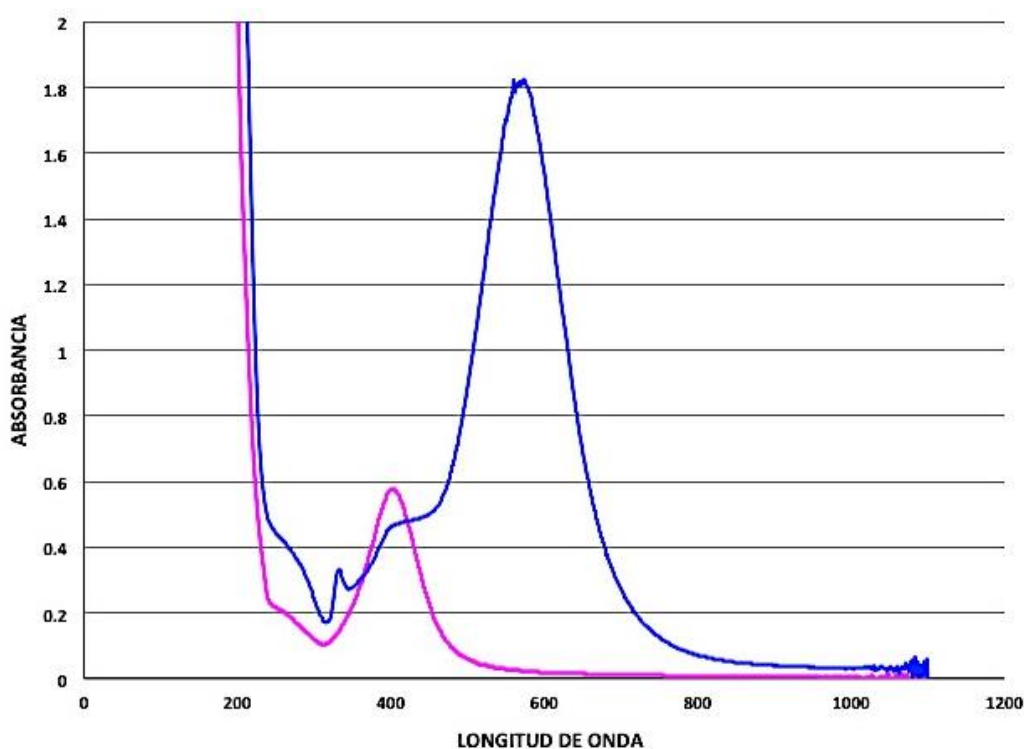


Figura 14. Espectro UV-VIS AgNP's, precursoras (fucsia) y nanoprismas (azul).

El espectro fucsia (*figura 14*) corresponde a nanopartículas precursoras de plata; las cuales son más pequeñas, tal como se mencionó anteriormente, mientras que el espectro azul corresponde a los nanoprismas de plata sintetizados a partir de 400 μL de las precursoras y por tanto cuentan con un mayor diámetro. En el espectro azul se puede observar un hombro o prepico anterior al plasmón principal; el cual tiene que ver con que las NPs sintetizadas sean nanoprismas; por tal motivo dicho hombro no se presenta en el espectro fucsia. [42]

4.2 Incorporación de NPs en la superficie del electrodo

Respecto a los electrodos de CNF, como se describió en anterioridad; se utilizaron tres metodologías de deposición de NPs para corroborar cuál de ellas es la más efectiva para el electrodo en cuestión.

Al analizar la deposición de NPs por *dropcasting* se obtuvieron imágenes en SEM como las que se muestra en la *figura 15* (15k aumentos) del electrodo sin dopar y del electrodo dopado, respectivamente, de manera que podemos obtener una comparativa de la superficie. Efectivamente, se observa como una vez dopado el electrodo se encuentran depositadas en las fibras de carbono las NPs de plata, identificadas como puntos blancos en las imágenes ubicadas a la derecha.

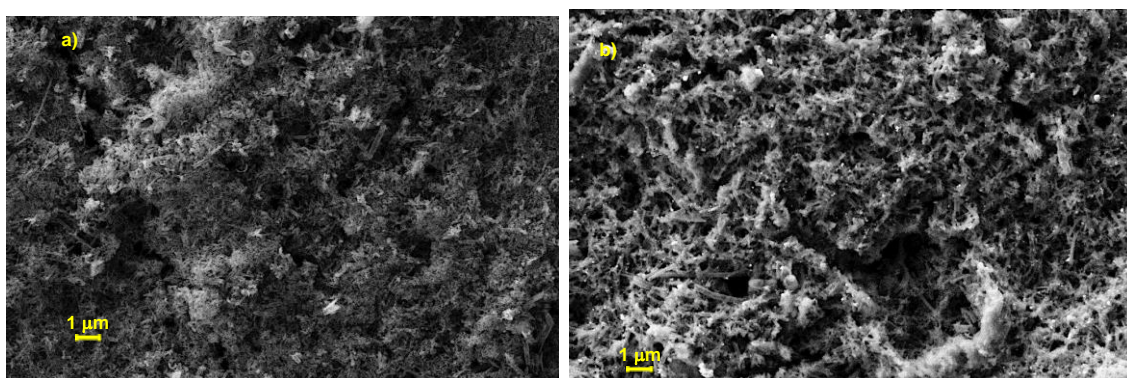


Figura 15. Electrodo CNF a) sin dopar. b) dopado con AgNPs por dropcasting, 15k aumentos.

De igual manera, se analizaron electrodos dopados por deposición de NPs *insitu*; cuya comparativa con el electrodo sin modificar se puede observar en la *figura 16* (15k aumentos); las cuales demuestran que la deposición por dicha metodología no obtiene una respuesta aceptable ya que la población de AgNPs que se puede observar es mínima; por lo que se puede suponer que no se obtendrá una señal aceptable de dicho electrodo.

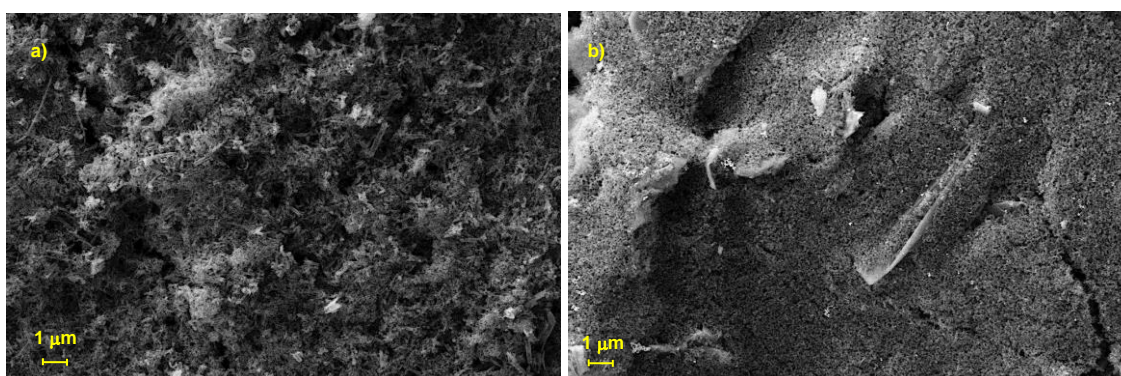


Figura 16. Electrodo CNF a) sin dopar. b) dopado con AgNPs Insitu, 15k aumentos.

Para el caso de la deposición por *spincoating*, observamos en la *figura 17* (15k aumentos) la comparación de superficie del electrodo sin modificar y el

electrodo modificado por la metodología antes mencionada, obteniendo resultados positivos, ya que el electrodo muestra muchas más nanopartículas depositadas que en las dos anteriores metodologías. Podríamos atribuir esto a la manera uniforme en la que se distribuye la solución durante el proceso, que además se realiza a temperatura ambiente a diferencia del dropcasting; por lo que se espera tener resultados favorecedores para esta técnica de deposición.

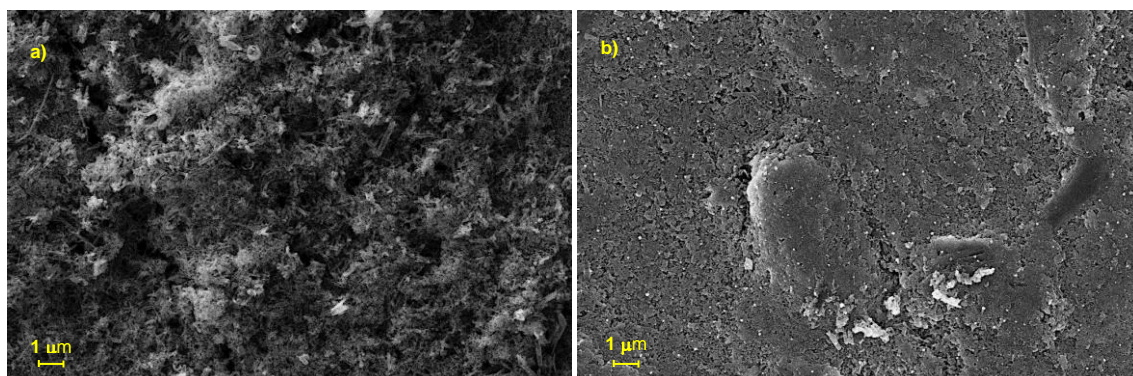


Figura 17. Electrodo CNF a) sin dopar. b) modificado con AgNPs por spincoating, 15k aumentos.

Se incluyen imágenes con detalle a mayores aumentos en el *Anexo IV*.

4.3 Caracterización electroquímica de los Electroodos Modificados

Antes de proceder a las pruebas electroquímicas correspondientes con los metales estudiados, se realizaron ciclovoltamogramas del electrodo CNF modificado y sin modificar con la finalidad de comprobar si la señal del mismo refleja una optimización.

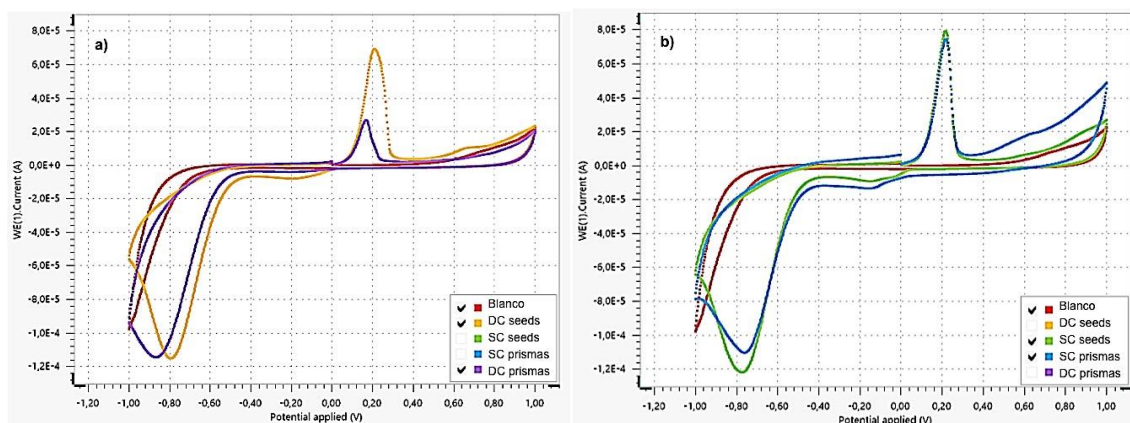


Figura 18. Ciclovoltamogramas del electrodo CNF con y sin NPs en un tampón de ácido acético acetato pH= 4,5. a) blanco+dropcasting. b) blanco+spincoating.

Como se puede observar en la *figura 18* la línea roja representa la señal del electrodo CNF sin modificar, esta línea es la que muestra una señal más tenue; dicha señal se ve incrementada con picos tanto de oxidación como de reducción bien definidos con ambas metodologías de deposición.

Aunque en *dropcasting*, (*figura 18a*) representado por la línea amarilla; muestra un mejor comportamiento de la señal para semillas precursoras que para los nanoprismas, a diferencia de *spincoating* (*figura 18b*) que muestra una señal claramente elevada donde se alcanza una intensidad de corriente más alta; además el comportamiento es similar entre las semillas (línea verde) y los nanoprismas (línea azul), lo que nos hace pensar que esta metodología tiene posibilidades de alcanzar mejores resultados quizá debido a la distribución uniforme de las NPs; ya que en *dropcasting* no se tiene el mismo control sobre este aspecto debido al secado en estufa que experimenta.

Se decidió descartar la utilización del electrodo dopado por deposición de NPs *in situ* debido a los previos resultados de microscopía en los que se muestra una población mínima de NPs depositadas; además esta metodología de síntesis resulta ser muy agresiva para la superficie del electrodo. Por lo tanto, de ahora en adelante se discutirán los resultados concernientes a *dropcasting* y *spincoating*.

4.4 Calibrado y límites de detección

Las rectas de calibrado se construyeron a base de los puntos correspondientes a cada una de las alícuotas agregadas en la voltametría de redisolución, graficando altura de pico (ordenadas) y concentración (abscisas).

Los límites de detección se calcularon aplicando la metodología de Miller & Miller que se expresa como aquella concentración cuya señal en el instrumento es igual a la media de las señales del blanco más el triple de la desviación estándar de éstas ($y = y_B + 3 S_B$). [43]

4.4.1 Electrodo sin dopar

A continuación, se detalla una serie de resultados obtenidos a partir de los procedimientos electroquímicos realizados en el presente trabajo, comenzando por la voltametría de redisolución en la modalidad de barrido por pulso diferencial del electrodo sin dopar; ya que, si la idea de depositar NPs en la superficie es mejorar la señal del mismo, se ha de comprobar que por sí sólo no cuenta con la efectividad requerida.

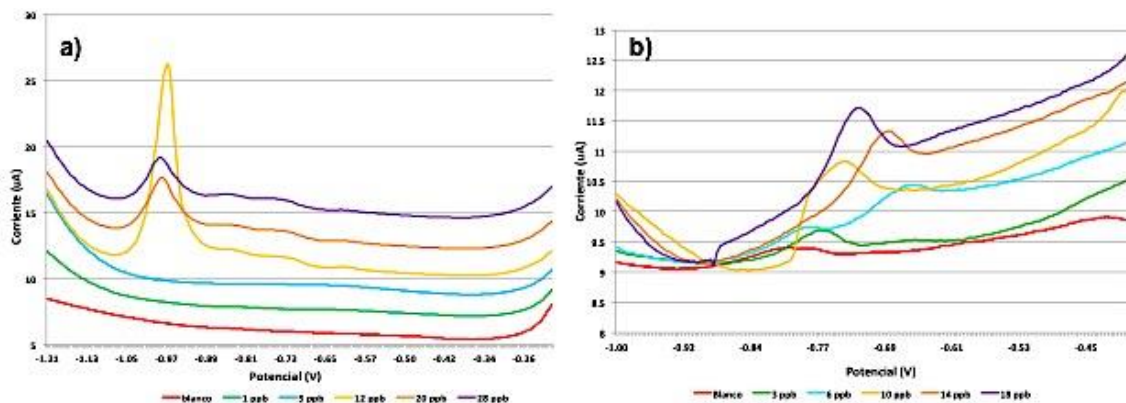


Figura 19. Gráfico de redisolución anódica del electrodo sin dopar. a) Cadmio b) Plomo.

Tal como se comenta podemos observar en la *figura 19*, que al inicio en el blanco (línea roja) el electrodo muestra un comportamiento adecuado, las primeras dos alícuotas de Cd²⁺ no fueron detectadas (*figura 19a*), mientras que la tercera muestra una señal elevada; sin embargo, en las alícuotas siguientes dicha señal decrece considerablemente, por lo que a partir de esto ya no es posible determinar una recta de calibrado aceptable ya que la altura de cada uno de los picos debería ser mayor que el anterior. Por su parte, el gráfico que representa el electrodo sin dopar con Pb²⁺ (*figura 19b*), muestra un comportamiento poco estable entre cada alícuota, ya que a partir de la tercera adición la señal se desplaza y su crecimiento no es constante; por lo tanto no resulta eficiente por si solo.

4.4.2 Electrodo dopado con semillas de plata

Uno de los detalles más significativos que se encontraron fue que los electrodos dopados con semillas precursoras proporcionaban mejores rectas

de calibrado cuando eran probadas con Pb^{2+} ; por tanto lo referente a este apartado será en base a este metal utilizando alícuotas que van desde 1 hasta 100 ppb.

En la *figura 20* se muestra el crecimiento de la señal de Pb^{2+} a un potencial de -0,65 V., dicha señal obtenida por redisolución anódica en ambas metodologías de deposición, con un tampón de acético-acetato a pH = 4,5 y con los parámetros instrumentales indicados en el apartado 3.5.

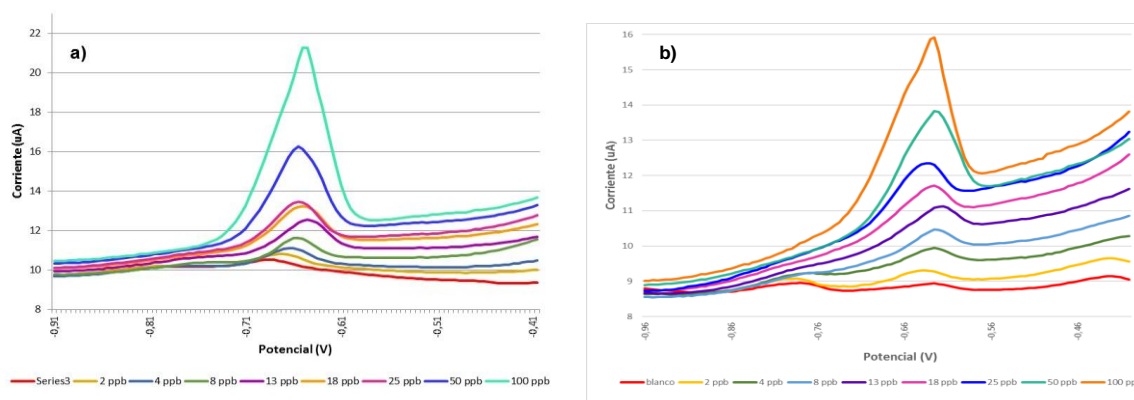


Figura 20. Curvas de detección de Pb^{2+} para electrodo dopado con semillas de plata. a) Dropcasting b) Spincoating

Mediante dropcasting (*figura 19a*) se logró obtener una recta de calibrado con un coeficiente de correlación de 0,9989 mientras que por spincoating (*figura 19b*) muestra una ligera mejoría con un resultado en la recta de 0,9995. Los límites de detección (LD) obtenidos, permiten medir el Pb^{2+} a niveles tan bajos como 3,74 ppb para *dropcasting* y 3,62 ppb para *spincoating*.

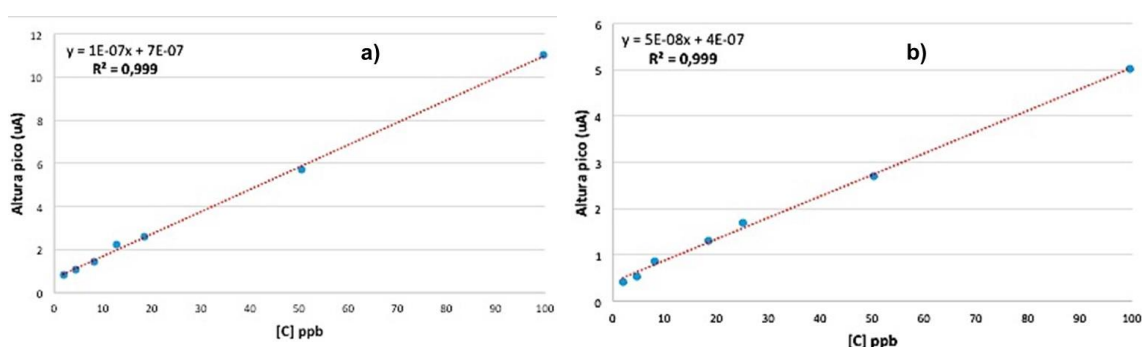


Figura 21. Rectas de calibración de Pb^{2+} para electrodo dopado con semillas de plata. a) Dropcasting. b) Spincoating

En lo referente al rango de linealidad, se obtuvieron resultados similares en ambos casos, con un intervalo lineal entre 1 y 100 ppb.

4.4.3 Electrodo dopado con nanoprismas

En el caso de los electrodos dopados con nanoprismas que contienen 400 μL de semillas de plata, se ha observado una tendencia de mejor respuesta de los mismos en su utilización con Cd^{2+} , por consiguiente los siguientes resultados se proporcionan en base a dicho metal en procedimientos electroquímicos con alícuotas de 1 a 75 ppb.

En la *figura 22* se aprecia la aparición y crecimiento de la señal del Cd^{2+} a un potencial de -0,75 V, por el procedimiento electroquímico y metodologías de deposición y parámetros antes mencionados.

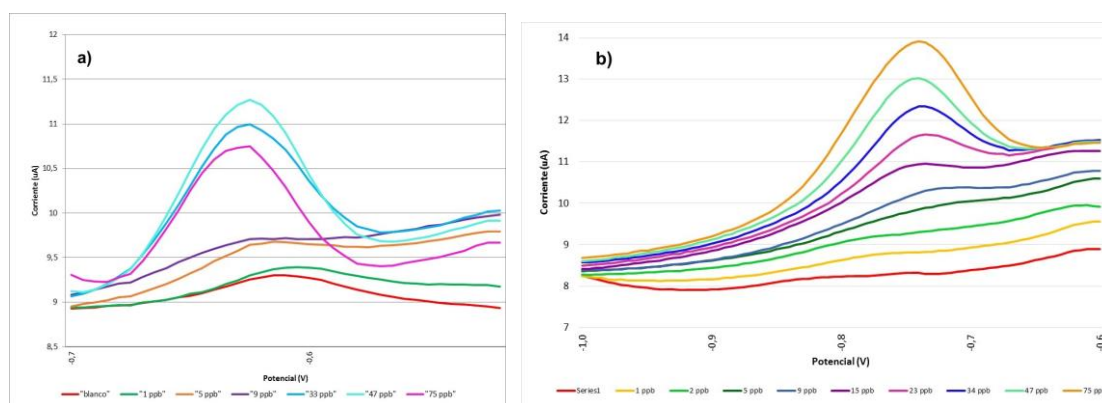


Figura 22. Curvas de detección de Cd^{2+} , electrodo dopado con nanoprismas de plata a) Dropcasting. b) Spincoating.

En lo que a *dropcasting* se refiere (*figura 22a*), la recta de calibrado obtenida muestra un coeficiente de correlación de 0,9944 y en cuanto a *spincoating* (*figura 22b*) al igual que en el caso anterior dicho coeficiente mejora ligeramente obteniendo una recta de 0,9957. Los LD para las rectas representadas son de 5,85 ppb y 5,16 ppb respectivamente.

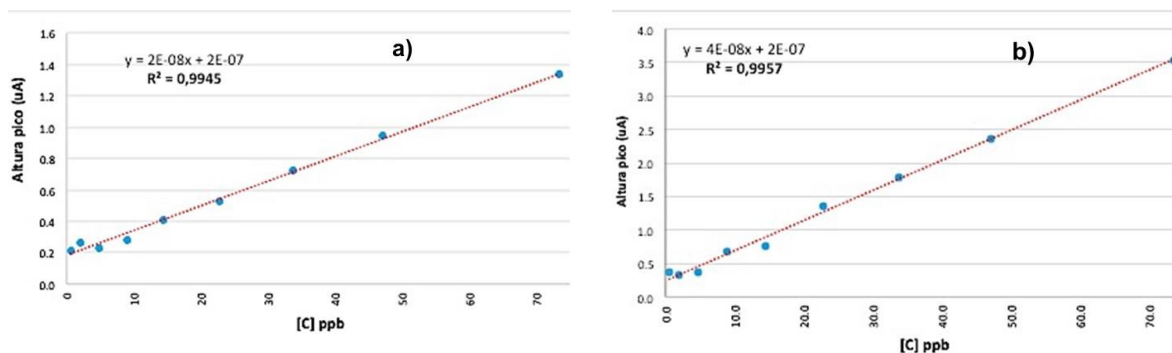


Figura 23. Rectas de calibración de Cd^{2+} , electrodo dopado con nanoprismas de plata. a) Dropcasting b) Spincoating.

Deposición	Pb^{2+}		Cd^{2+}	
	Coef. Correlación (r^2)	LD (ppb)	Coef. Correlación (r^2)	LD (ppb)
DC seeds	0,9989	3,74	0,9801	20,16
SC seeds	0,9995	3,62	0,9627	27,66
DC prismas	0,9407	10,12	0,9944	5,85
SC prismas	0,9898	8,50	0,9957	5,16

Tabla 3. Comparación de resultados según método de deposición de NPs. Los LD en rojo corresponden a los gráficos de las secciones 4.4.2 y 4.4.3.

Como se observa en la *tabla 3*, respecto a otros ejemplos de deposiciones realizadas a lo largo del proyecto, los mejores resultados fueron los que se obtuvieron y comentaron en los apartados 4.4.2 y 4.4.3 confirmando la afinidad de cada ion metálico analizado por un tipo específico de nanopartículas.

Para la ecuación de la recta $y = mx + b$; una vez considerados los valores de la incertidumbre la recta sería de la siguiente forma:

$$y = (m \pm Sm)x + (b \pm Sb)$$

Donde los valores correspondiente a cada recta obtenida con los resultados más destacados, se muestran en la *Tabla 4*.

Deposición	Pendiente (m)	Error de m (Sm)	Intercepto (b)	Error de b (Sb)
DC seeds	1.03E-07	3,0E-09	6.69E-07	1,28E-07
SC seeds	4.64E-08	1,3E-09	3.96E-07	5,74E-08
DC prismas	1.57E-08	9,0E-10	1.84E-07	2,9E-08
SC prismas	4.49E-08	2,2E-09	2.43E-07	7,3E-08

Tabla 4. Datos estadísticos asociados a la regresión y tratamiento estadístico de los resultados sobresalientes en la tabla 3.

5. CONCLUSIONES

Mediante la síntesis de AgNPs se obtuvo una amplia gama que va desde las semillas precursoras pasando por nanoprismas que contienen diferentes cantidades de precursoras, decidiendo trabajar con las de 400 uL para así tener resultados sobre extremos opuestos.

Se llevó a cabo la deposición de NPs sobre la superficie de electrodos comerciales de CNF por tres metodologías: *dropcasting*, *in situ* y *spincoating*; descartando la utilización electroquímica en el presente trabajo de los electrodos por deposición *in situ* debido a la falta de eficiencia que presentaron para retener las NPs; hecho que se observó en las imágenes SEM.

En cuanto a mejor deposición se refiere; el electrodo CNF dopado que muestra mayor cantidad de NPs mediante SEM, es el realizado mediante *spincoating*, lo cual se atribuye directamente a la uniformidad de distribución que se crea durante el procedimiento.

Además, tomando en cuenta mayor cantidad y uniformidad de distribución resulta lógico obtener mejores resultados mediante esta innovadora metodología; aunque tanto las pendientes como los LD son ligeramente mejores aún así me parece mejor opción respecto al *dropcasting* ya que también se optimiza el tiempo de preparación de los electrodos, mientras que un electrodo por *dropcasting* se prepara en 30 minutos, por *spincoating* sólo tardaría 6 minutos.

Durante la realización del procedimiento electroquímico se identificó cierta afinidad del Plomo por las semillas precursoras y del Cadmio por los nanoprismas; ya que en cada experimento se obtuvieron los mejores resultados con la combinación mencionada, tal cual como se aprecia en la comparativa de la tabla 3.

Respecto a los LD calculados por Miller y Miller, encontramos resultados favorables ya que en el caso del plomo los LD se ubican por debajo de los 4

ppb y el límite permitido por la legislación es de 10 ppb. Por otra parte, los LD obtenidos para cadmio quedan justo en el límite de 5 ppb permitido por la legislación.

Además de los resultados antes mencionados, las rectas de calibración nos dejan deducir que la técnica empleada es reproducible, ya que cada recta presenta el mismo rango de pendiente.

Por último, pero no menos importante se hace hincapié sobre la importancia de la detección de metales pesados a cantidades tan bajas, por debajo incluso de la legislación; ya que permitirá la prevención del uso y consumo de aguas contaminadas, así como el pertinente tratamiento para descontaminación de aguas superficiales y subterráneas; siendo esto de amplia contribución para el medio ambiente y los ecosistemas que en él habitan.

6. LÍNEAS FUTURAS

Durante la realización de este proyecto se pueden destacar algunos puntos de mejora y/o seguimiento en los sistemas utilizados que pueden contribuir a la optimización de los resultados presentados.

En primer lugar, me gustaría destacar la aplicación de este proyecto sobre muestras reales, ya que con límites de detección tan bajos como los que se han expuesto en los resultados del proyecto valdría la pena corroborarlos en muestras reales y conocer el rango de concentraciones en los que el método presenta aplicabilidad, así como, conocer cómo se afecta la matriz de la muestra en la determinación de los analitos. Se puede realizar un método de calibrado por adición estándar que nos permitirá encontrar la concentración del volumen añadido al blanco y una vez obtenido el resultado, compararlo contra un análisis de ICP de dicha muestra.

En cuanto a la síntesis de NPs, podrían realizarse pruebas con NPs de oro, o incluso con nanopartículas bimetálicas de Au-Ag para observar si se presenta una señal mayor respecto a las AgNPs, una vez que hayan sido depositadas sobre la superficie del electrodo.

Otro factor que debería contribuir a la optimización de la señal del electrodo, son las metodologías de deposición, tanto por *dropcasting* como por *spincoating*; se recomienda analizar el comportamiento del electrodo al depositar una doble capa de NPs, así como estudiar la optimización del proceso de deposición.

Por otra parte; con la intención de conseguir mejores rectas de calibrado y por consecuencia menores límites de detección, existe la opción de utilizar purga con N₂ en el sistema de la celda electroquímica mientras se realiza el experimento para lograr la eliminación del OD, ya que resulta electroactivo y pudiera alterar la naturaleza de las especies analizadas.

Además, durante la realización del presente proyecto se utilizó durante el análisis electroquímico el electrodo de referencia y auxiliar del propio Dropsens®, por lo que otra recomendación sería utilizar electrodos externos como lo son el electrodo de referencia de Ag/AgCl y el electrodo auxiliar de Pt.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O. A. Díaz Morales, "Detección de metales pesados mediante voltametría de redisolución anódica en sistemas de flujo con lazo cerrado," Trabajo fin de grado, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, 2007.
- [2] A. Aldaz Riera, "Electroquímica y medio ambiente en el umbral del siglo XXI," in *Soluciones electroquímicas para la mejora del medio ambiente*, Universidade da Coruña, A Coruña, 1995.
- [3] A. M. Bernard, A. Vyskocil, H. Roels, J. Kriz, M. Kodl, and R. Lauwerys, "Renal effects in children living in the vicinity of a lead smelter.," *Environ. Res.*, vol. 68, no. 2, pp. 91–95, Feb, 1995.
- [4] C. de Burbure *et al.*, "Renal and neurologic effects of cadmium, lead, mercury, and arsenic in children: evidence of early effects and multiple interactions at environmental exposure levels," *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, no. 4, pp. 584–590, Apr. 2006.
- [5] A. Lafuente, A. González-Carracedo, A. Romero, and A. I. Esquifino, "Effect of cadmium on 24-h variations in hypothalamic dopamine and serotonin metabolism in adult male rats," *Exp. brain Res.*, vol. 149, no. 2, pp. 200–206, Ene, 2003.
- [6] *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th ed. World Health Organization, Switzerland, 2011.
- [7] *Real Decreto 140/2003 Criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*. Ministerio de Sanidad y Consumo, España, 2013.
- [8] J. Wright, *Environmental Chemistry*, Routledge, Ed. Taylor & Francis, Londres, 2003.
- [9] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, OUP Oxford, New York, 2011.
- [10] T. I. Lidsky and J. S. Schneider, "Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates," *Brain*, vol. 126, no. Pt 1, pp. 5–19, Ene, 2003.
- [11] M. Cano, *Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras*, Córdoba, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba, 2009.
- [12] L. Ristic, "Sensor technology and devices," *Measurement Science and*

Technology, vol. 11, no. 12. pp. 1829–1830, Dic, 2000.

- [13] A. Turner, I. Karube, and G. S. Wilson, *Biosensors: Fundamentals and Applications*, 1st ed. Oxford, New York: Oxford University Press, 1987.
- [14] B. Eggins, *Biosensors: An Introduction*, O. Wiley, New York, 1997.
- [15] J. Janata, M. Josowicz, and D. M. DeVaney, "Chemical Sensors," *Anal. Chem.*, vol. 66, no. 12, pp. 207–228, Jun. 1994.
- [16] J. Janata, M. Josowicz, P. Vanýsek, and D. M. DeVaney, "Chemical Sensors," *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 12, pp. 179R-208R, Jun. 1998.
- [17] J. Janata, "Centennial retrospective on chemical sensors," *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 5, pp. 150A–153A, Mar. 2001.
- [18] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, and J. H. Perlstein, "Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 6, pp. 948–949, Ago. 1973.
- [19] T. J. Wooster and A. M. Bond, "Ion selectivity obtained under voltammetric conditions when a TCNQ chemically modified electrode is presented with aqueous solutions containing tetraalkylammonium cations," *Analyst*, vol. 128, no. 11, pp. 1386–1390, Nov. 2003.
- [20] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, and G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 16, no. 1–2, pp. 121–131, Jan. 2001.
- [21] J. Wang, *Stripping Analysis. Principles, Instrumentation, and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
- [22] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. 7th ed. Cengage Learning, Boston, 2017.
- [23] J. Saturno, "Electrodepósitos Nanoestructurados en la Detección Electroanalítica de Metales Pesados," Trabajo fin de grado, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, 2007.
- [24] S. C. C. Monterroso, H. M. Carapuça, J. E. J. Simão, and A. C. Duarte, "Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: Evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential," *Anal. Chim. Acta*, vol. 503, no. 2, pp. 203–212, 2004.
- [25] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, J. Wiley & Sons, Wiley-VCH, 3th ed. New Jersey, 2006.
- [26] J. A. Poce Fatou, D. M. de los Santos Martínez, and A. Sánchez

- Coronilla, “Apuntes de Electroquímica” [Online]. Available: https://ocw.uca.es/pluginfile.php/2202/mod_resource/content/1/Leccion15PrincipiosdeVoltametria.pdf. [Accessed: 03-Jun-2017].
- [27] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. Wiley, 2001.
- [28] Emilio Royo, “Materiales para Electroodos” *Curso Telemático de Electroerosión* [Online]. Available: <http://www.etitudela.com/profesores/jfcm/edm/Cap7.htm> [Accessed: 02-Feb-2017].
- [29] “Graphite.” [Online]. Available: <http://www.minerals.net/mineral/graphite.aspx>. [Accessed: 02-Feb-2017].
- [30] M. I. Pividori, *Nuevos genosensores amperométricos Diseño y Construcción*, 2a Ed., Bellaterra, Jun. 2002.
- [31] E. Aguilar and A. Rigail-Cedeño, “Propiedades Anticorrosivas de un recubrimiento nanocompuesto de epóxica/amina/nanoarcillas,” *Rev. Tecnológica ESPOL*, vol. 19, no. 1, pp. 125–132, Oct. 2006.
- [32] F. J. Poole, Charles P.; Owens, *Introducción a la nanotecnología*, R. C. Vázquez, REVERTÉ, Barcelona, 2007.
- [33] “Scopus - document results - nanoparticles” [Online]. Available: <https://www.scopus.com/home.uri>. [Accessed: 07-Jun-2017].
- [34] R. Gutierrez Fuentes, J. A. Pescador Rojas, J. L. Jiménez-Pérez, J. F. Sanchez Ramirez, A. Cruz-Orea, and J. G. Mendoza-Alvarez, “Study of thermal diffusivity of nanofluids with bimetallic nanoparticles with Au(core)/Ag(shell) structure,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 3, pp. 781–783, Nov. 2008.
- [35] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial College Press, London, 2004.
- [36] A. Roucoux, J. Schulz, and H. Patin, “Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?,” *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 10, pp. 3757–3778, Jan. 2002.
- [37] B. Georgiana, T. Irina, and S. Bonanno, “State of the art for NanoParticles Design,” *Eur. Pupils Mag.*, vol. 34, no. 1, pp. 12–16, Abr. 2014.
- [38] K. P. De Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [39] D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, and J. M. Kelly, “Optical properties

- and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 2005–2016, 2008.
- [40] D. Aherne, M. Cara, J. M. Kelly, and Y. K. Gun'Ko, “From Ag Nanoprisms to Triangular AuAg Nanoboxes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 8, pp. 1329–1338, 2010.
- [41] J. Morales, J. Morán, M. Quintana, and W. Estrada, “Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta Sol-Gel a partir de nitrato de plata,” *Rev. Soc. Quím. Perú*, vol. 75, no. 2, pp. 177–184, 2009.
- [42] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive, and A. H. Creus, “Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 3, no. 2, pp. 67–78, 2012.
- [43] A. Camean, *Toxicología avanzada*. M. Repetto, Eds. Díaz de Santos, Madrid, 1995.

ANEXOS

ANEXO I.- Imágenes del procedimiento de redisolución anódica por pulso diferencial para Cd^{2+} y Pb^{2+} realizado mediante el software NOVA 2,1.

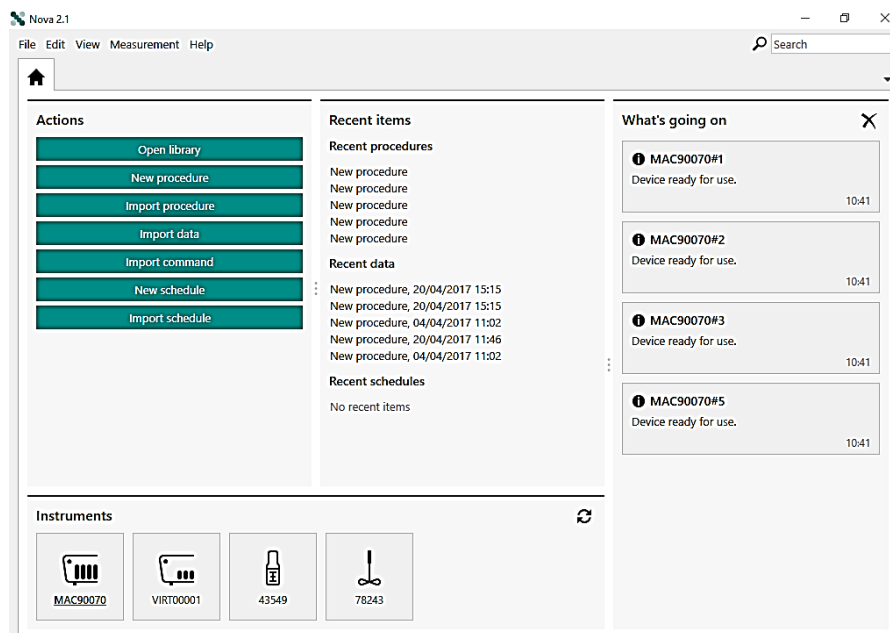


Figura 24. Pantalla principal del programa NOVA 2,1. La parte superior de izquierda a derecha, muestra las opciones de nuevos procedimientos o importar anteriores, datos recientes y los canales disponibles del potenciostato para utilizar; la parte inferior indica los accesorios conectados disponibles tales como: agitador, dosímetro, etc.

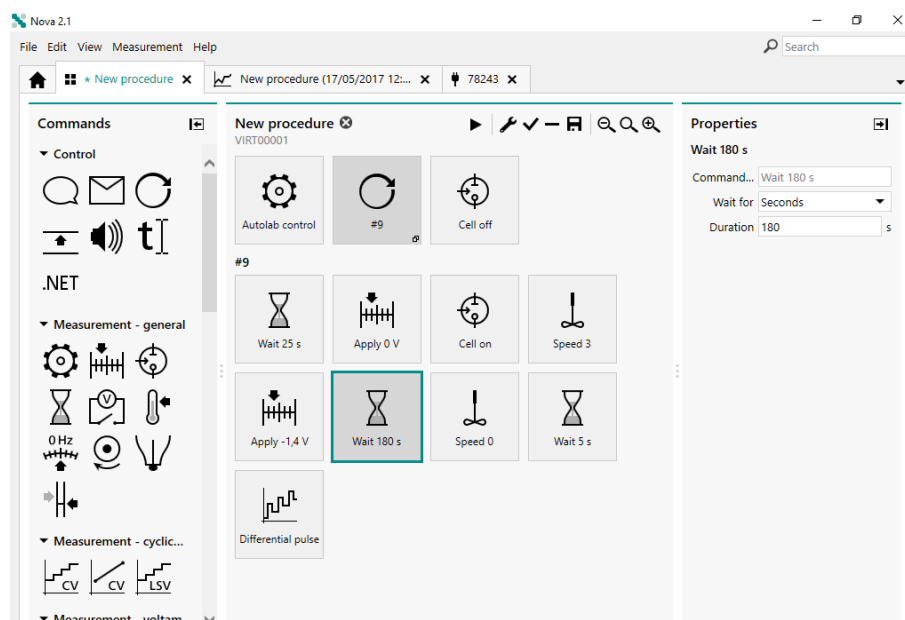


Figura 25. Construcción del procedimiento electroquímico. Mediante íconos se diseña a conveniencia el procedimiento requerido; en este caso, se estableció un tiempo de espera para agregar cada alícuota, se inició agitación, se aplicó un voltaje, después se realizó la electrodeposición por 180 s., dejamos de agitar, se dio unos segundos de reposo y por último se realizó el pulso diferencial.

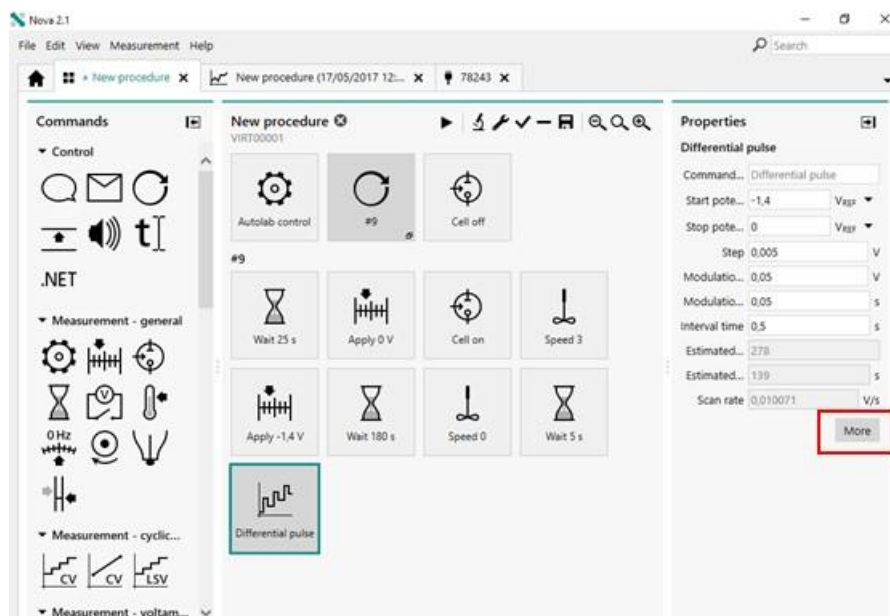


Figura 26. Pulso diferencial: Al señalar este ícono, al lado derecho se despliegan los parámetros que podemos controlar. En este caso nosotros aplicamos un potencial de -1,4 a 0 V, cada 0,005 V, amplitud de modulación de 0,05 V, tiempo de modulación 0,05 s, con intervalo de tiempo de 0,5 s.

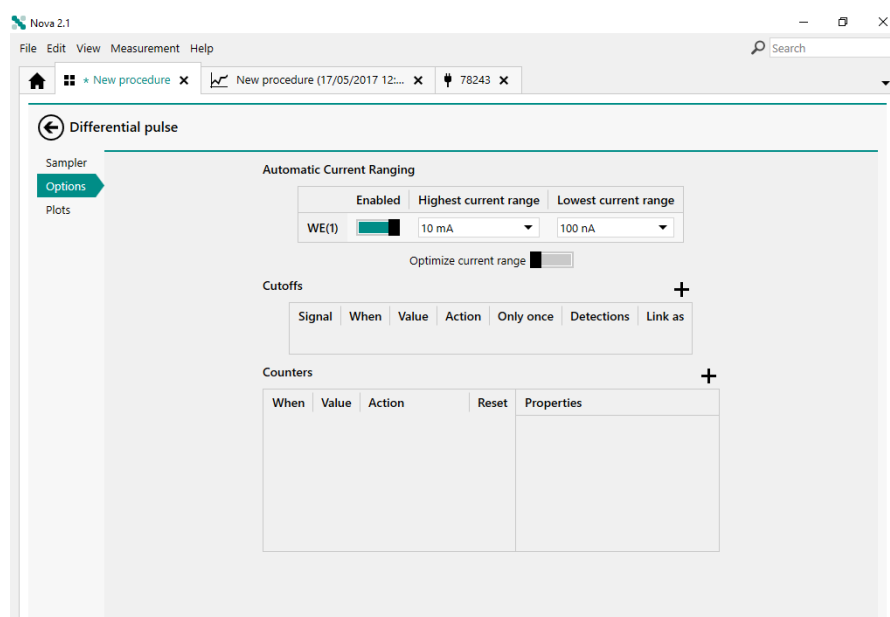


Figura 27. Al ingresar en la pestaña "more" que se indica con el recuadro rojo en la imagen anterior; tenemos acceso al resto de pestañas donde podemos controlar el rango de corriente aplicada y los gráficos que deseamos obtener. En este caso aplicamos corriente desde 10 mA hasta 100 nA.

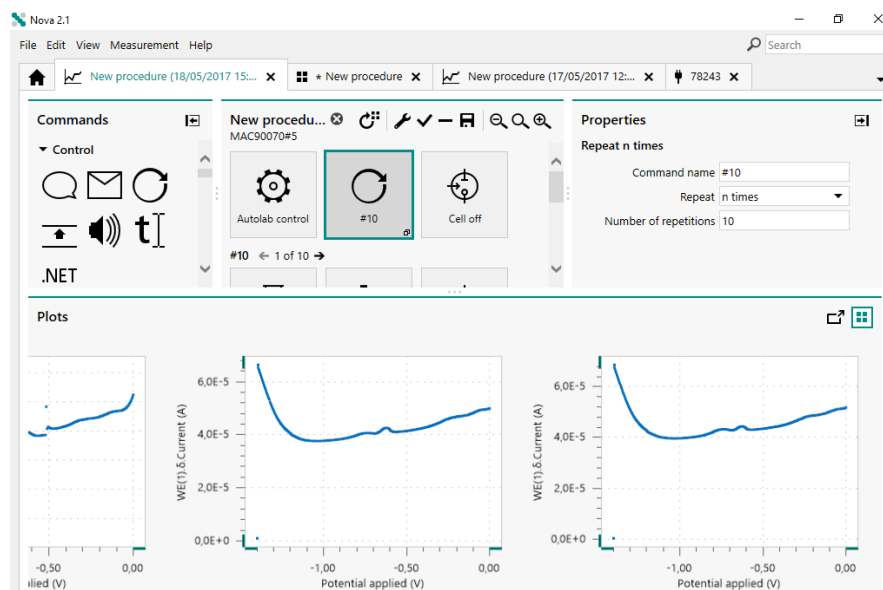


Figura 28. Una vez obtenidos los gráficos deseados se puede acceder a cada uno con un doble clic y utilizar diversas funciones para obtener información o para edición del propio gráfico, según se requiera.

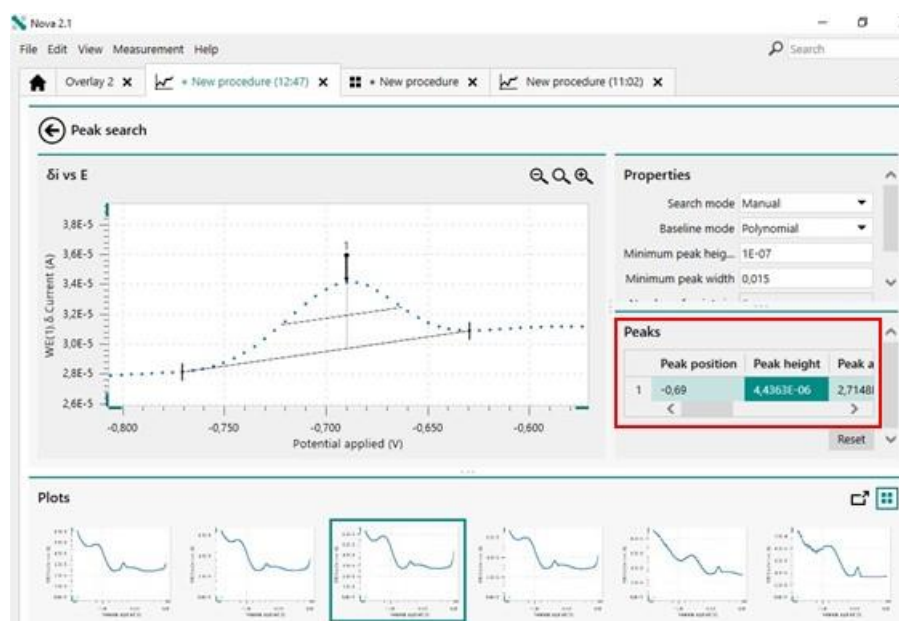


Figura 29. Se muestra la función "peak search" que fue utilizada en este proyecto en su modalidad manual, base polinomial. Una vez indicada la base el programa lanza datos como por ejemplo la altura de pico que en este caso es lo que se requería.

ANEXO II.- MEDIDA DE TAMAÑO DE LAS NPS

La distribución de tamaño de las NPs preparadas se obtuvo por observación directa de las imágenes de TEM y SEM. Con ayuda del software Image J pudimos escalar la imagen de acuerdo a la microscopía y realizar la media del diámetro de las NPs. Cada medida obtenida se guarda en un reporte; el cual puede ser exportado a Excel para el tratamiento de datos.

Para la construcción de los histogramas correspondientes, se midieron un mínimo de 400 NPs para obtener un resultado significativo. Los histogramas obtenidos se ajustaron a una curva gaussiana de 3 parámetros (ec. 1) donde x_0 es el diámetro medio (al cual corresponde la mayor parte de las NPs), y b es la desviación estándar (σ). Los histogramas se calcularon con el programa *Microsoft Excel*, y la ecuación se ajustó con *SigmaPlot 11.0*.

$$y = a. \exp \left[-0.5 \left(\frac{(x-x_0)}{b} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. 1}$$

ANEXO III.- UV-VIS síntesis completa de AgNPs realizada.

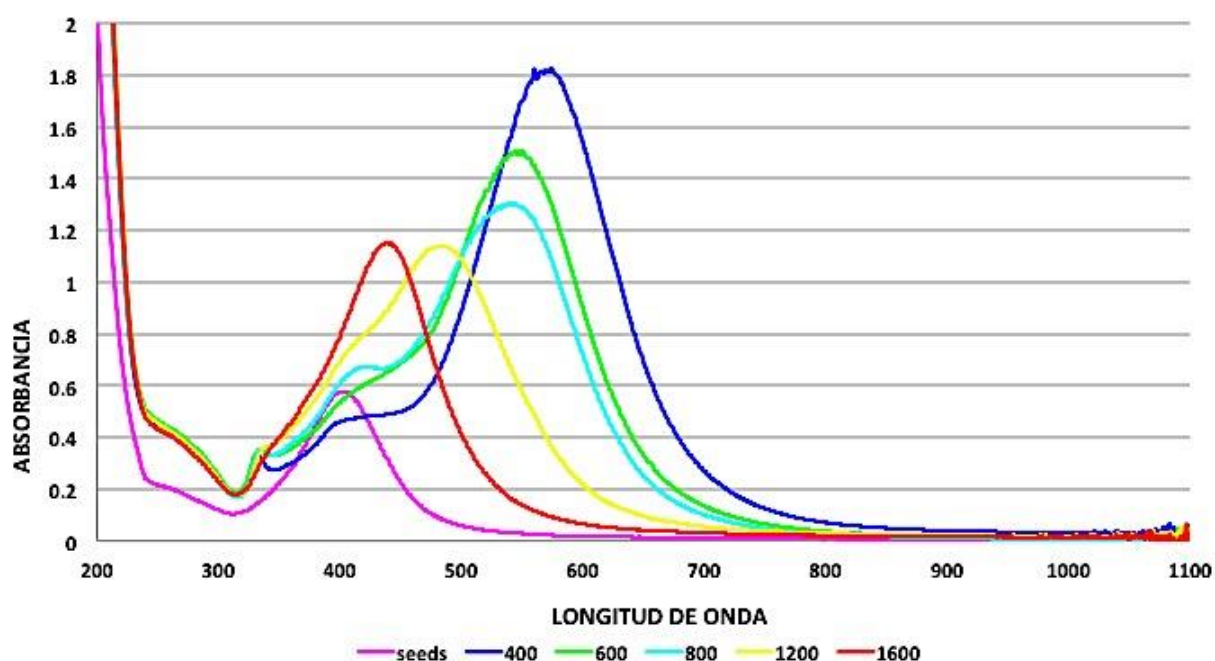


Figura 30. Espectro UV-VIS de la síntesis de AgNPs realizada. La línea fucsia representa las semillas precursoras y la azul los nanoprismas utilizados en el proyecto; se observa como entre mayor cantidad de semillas de plata añadida al crecimiento de nanoprismas el espectro se va acercando cada vez más a las precursoras.

ANEXO IV.- Imágenes de microscopía SEM de mayor aumento en las tres metodologías de deposición de NPs.

-Dropcasting

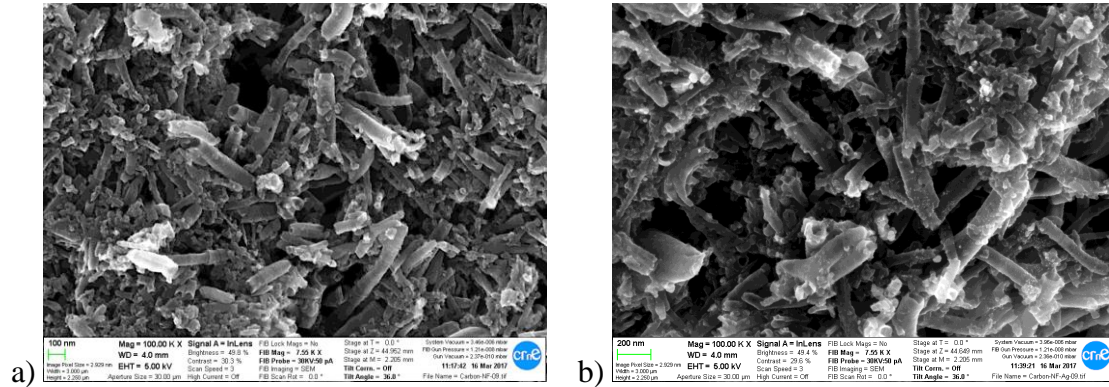


Figura 31. Electrodo CNF a) sin dopar. b) dopado con AgNPs por dropcasting. 100k aumentos.

-Insitu

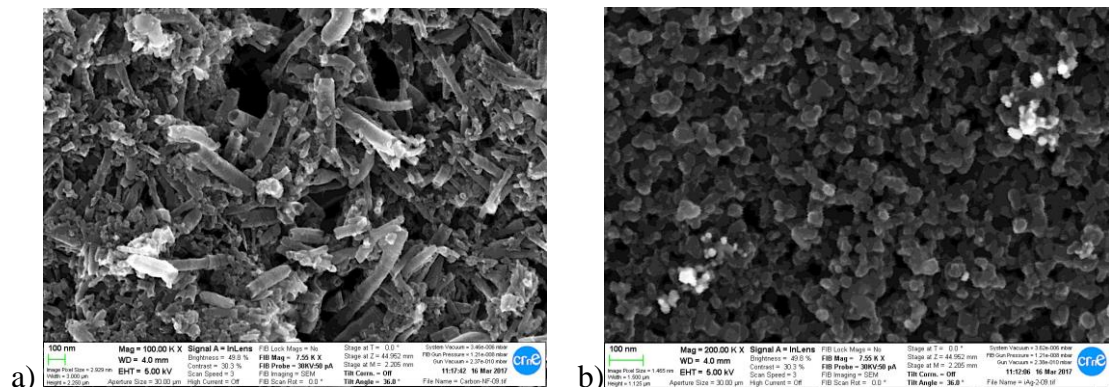


Figura 32. Electrodo CNF a) sin modificar. b) modificado con AgNPs insitu. 200k aumentos.

-Spin Coating

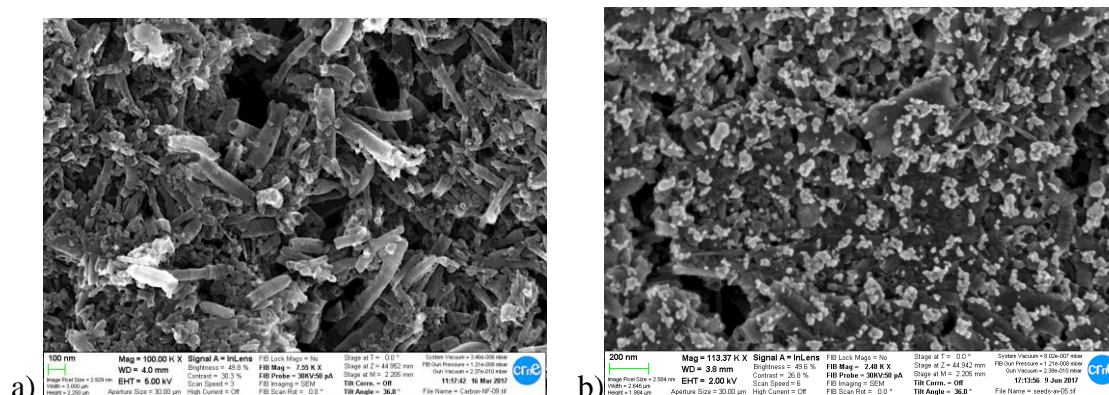


Figura 33. Electrodo CNF a) sin dopar 100k aumentos. b) modificado con AGNPs por spincoating. 113k aumentos.

ANEXO V.- Ciclovoltamograma: Blanco, DC y SC

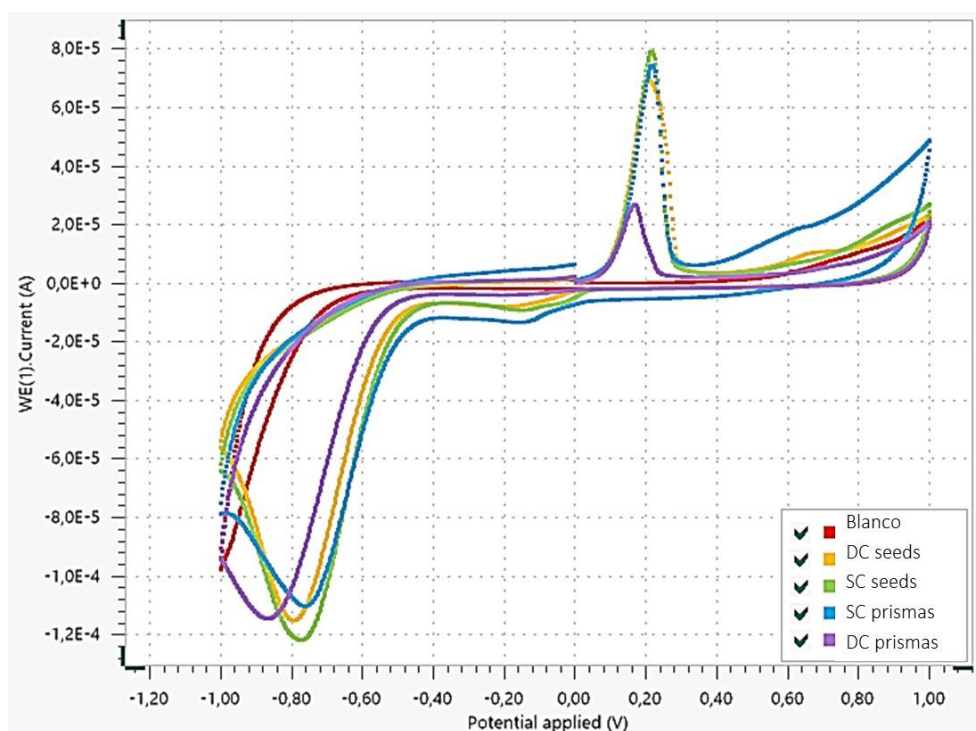


Figura 34. Ciclovoltamograma del electrodo CNF sin dopar; dopado con semillas precursoras y nanoprismas por ambas metodologías, dropcasting y spincoating. Claramente se aprecia una mejor señal mediante spincoating.

ANEXO VI.- Imagen de microscopía TEM. Difracción de electrones en nanoprismas de plata.

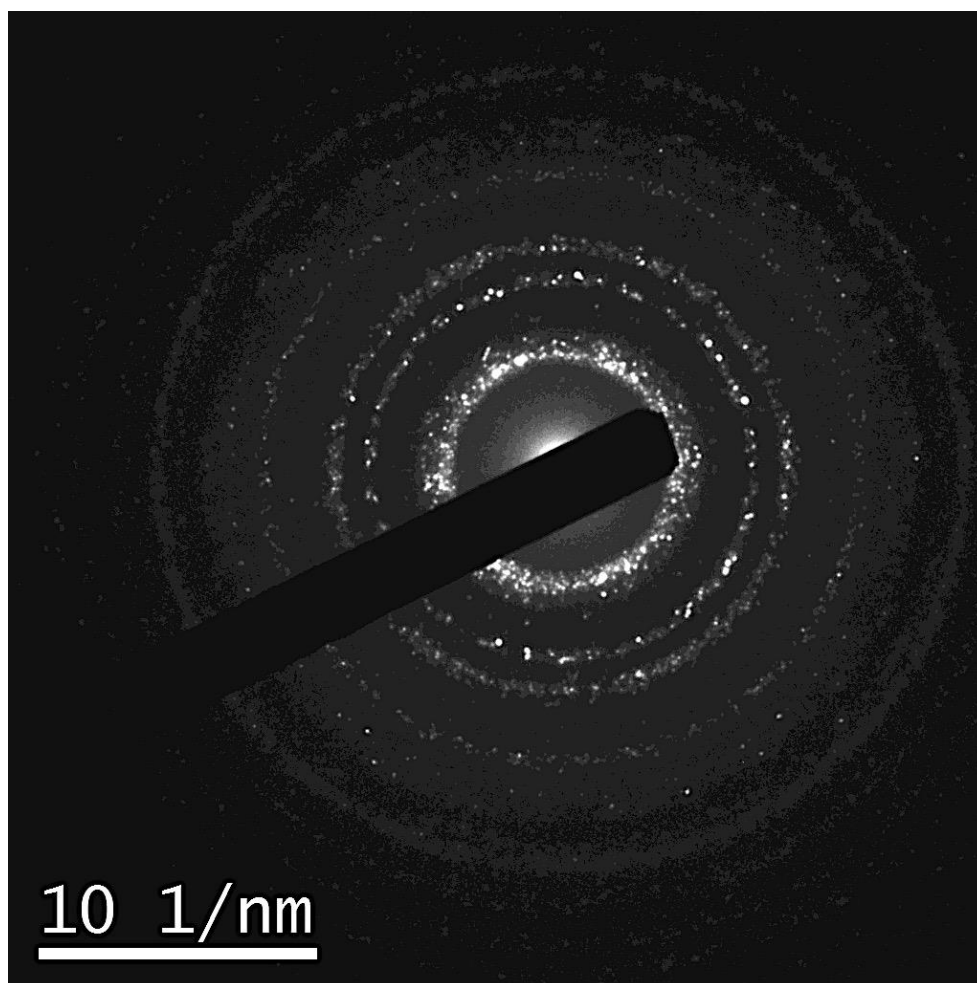


Figura 35. Imagen obtenida de TEM, se observa la estructura policristalina de los nanoprismas de plata.